



Convection thermo-solutale et ségrégations chimiques lors de la solidification Bridgman d'alliages semiconducteurs concentrés sous champs externes

Carmen Stelian

► To cite this version:

Carmen Stelian. Convection thermo-solutale et ségrégations chimiques lors de la solidification Bridgman d'alliages semiconducteurs concentrés sous champs externes. Matériaux. INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE, 2005. Français. NNT : . tel-01338677

HAL Id: tel-01338677

<https://hal.science/tel-01338677>

Submitted on 29 Jun 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INPG

Spécialité : Science et Génie de Matériaux

préparée au laboratoire EPM/ MADYLAM du CNRS Grenoble

dans le cadre de l'Ecole Doctorale « *Matériaux et Génie des Procédés* »

présentée et soutenue publiquement

par

Carmen STELIAN

le 30 septembre 2005

Titre :

**Convection thermo-solutale et ségrégations chimiques lors de la solidification Bridgman
d'alliages semiconducteurs concentrés sous champs externes**

Directeur de thèse :

Thierry DUFFAR

JURY

M. B. ROUX
M. H. BEN HADID
M. T. DUFFAR
M. Y. DELANNOY
M. J. P. GARANDET

, Président, Rapporteur
, Rapporteur
, Directeur de thèse
, Co-encadrant
, Examineur

Remerciements

Ce travail a été effectué dans le cadre d'une coopération entre le CNRS et l'Université de L'Ouest Timisoara, Roumanie, et a été financé par le programme INCO « Strategic Action on Training and Excellence » de la Communauté Européenne, contrat ICA1-CT-2002-70011.

Je tiens à remercier M. Christian Trassy, Directeur du laboratoire EPM pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

J'adresse mes remerciements à Messieurs Bernard Roux et Hamda Ben Hadid en tant que rapporteurs de la thèse, ainsi qu'à M. Jean-Paul Garandet, pour leur participation au jury.

Je tiens à remercier également M. Thierry Duffar, Professeur à INPG et directeur de ma thèse ainsi que M. Yves Delannoy, Maître de conférences à INPG et co-encadrant de la thèse pour leur aide scientifique précieuse durant mes séjours à EPM.

J'exprime ma reconnaissance à M. Jean-Louis Santailler, ingénieur au CEA-Grenoble pour m'avoir aidé à démarrer mes premiers calculs numériques à l'aide du code FIDAP.

Je tiens à remercier à l'équipe technique d'EPM conduite par M. Christian Garnier, pour leur travail efficace qui a rendu possible la vérification expérimentale des résultats numériques de la thèse, ainsi qu'à V. Corregidor, L. C. Alves et N. P. Barradas du LFI, Institut Nucléaire et Technologique, Sacavem, Portugal, pour les analyses chimiques des échantillons.

TABLE DES MATIERES

1. Introduction.....	5
2. Solidification des alliages semiconducteurs concentrés	7
2.1. Méthode expérimentale.....	7
2.2. Phénomènes physiques	10
2. 2. 1. <i>Courbure de l'interface</i>	10
2. 2. 2. <i>Convection naturelle</i>	13
2. 2. 3. <i>Ségrégations axiales et radiales</i>	14
2. 3. Influence des effets convecto-diffusifs sur les ségrégations chimiques.....	15
2. 3. 1. <i>Régime diffusif</i>	15
2. 3. 2. <i>Régime convectif</i>	18
2. 3. 3. <i>Régime convecto-diffusif</i>	19
2. 4. Critère de surfusion constitutionnelle	22
3. Approche et outils numériques	27
3. 1. Rappels bibliographiques.....	27
3. 2. Equations et conditions aux limites	28
3. 2. 1. <i>Equations de conservation</i>	28
3. 2. 2. <i>Conditions aux limites</i>	29
3. 2. 3. <i>Adimensionnalisation des équations</i>	31
3. 3. Modèle numérique.....	33
<i>Module électromagnétique FIDAP</i>	35
4. Influence de la convection thermo-solutale sur les ségrégations chimiques	41
4. 1. Alliages dilués.....	41
4. 2. Alliages concentrés	43

4. 3. Solidification Bridgman sous champ magnétique alternatif.....	50
4. 4. Modélisation des expériences de solidification Bridgman en microgravité	52
5. Croissance cristalline des alliages concentrés à vitesses de tirage faibles	55
5. 1. Croissance cristalline Bridgman à vitesses de tirage faibles.....	55
<i>Résultats expérimentaux et numériques</i>	57
5. 2. Croissance cristalline Bridgman à vitesses de tirage variables	62
6. Conclusions	67
7. Annexes	72
Annexe A : Publications	72
[A1] C. Stelian, T. Duffar, I. Nicoara <i>Journal of Crystal Growth</i> , 255 (2003) 40-51	
[A2] C. Stelian, T. Duffar <i>Journal of Crystal Growth</i> , 266 (2004) 190-199	
[A3] C. Stelian, T. Duffar <i>Journal of Crystal Growth</i> , 275/1-2 (2005) e 585-594	
[A4] C. Stelian, T. Duffar <i>Journal of Crystal Growth</i> , 275/1-2 (2005) 175-184	
[A5] C. Stelian, Y. Delannoy, Y. Fautrelle, T.Duffar <i>Journal of Crystal Growth</i> , 266 (2004) 207-215	
[A6] C. Stelian, Y. Delannoy, Y. Fautrelle, T. Duffar <i>Journal of Crystal Growth</i> , 275/1-2 (2005) e 1571-1584	
Annexe B : Propriétés physiques des alliages GaInSb	79
8. Bibliographie	81

Chapitre 1 : Introduction

La solidification des alliages concentrés met en œuvre des phénomènes thermiques, hydrodynamiques et chimiques couplés. La solution analytique de ce problème complexe n'existant pas, deux approches sont utilisées pour l'étude des phénomènes: i) les expériences ; ii) la simulation numérique.

Les résultats des expériences sont en général difficiles à interpréter, à cause justement du couplage des phénomènes physiques. En ce qui concerne la simulation numérique, le problème consiste à choisir quels sont les phénomènes importants qui doivent être pris en compte pour la modélisation.

Dans ce cadre, cette thèse a pour but de contribuer à améliorer les modèles numériques en précisant les phénomènes importants et surtout en les comparant à des expériences.

Les cristaux semi-conducteurs III-V sont largement utilisés dans l'industrie électronique, qui requiert des substrats ayant d'excellentes qualités structurales et une très bonne homogénéité chimique. Les expériences sur lesquelles nous avons travaillé ont concerné l'alliage semiconducteur pseudo-binaire $Ga_{1-x}In_xSb$, utilisable pour la fabrication de dispositifs électrogènes basés sur l'effet thermo-photovoltaïque. Cet alliage est aussi utilisé pour des expériences en laboratoire comme matériau modèle pour d'autres alliages semiconducteurs à base d'As, P ou Cd parce qu'il n'est pas toxique et la température de fusion est basse.

Un des procédés utilisés pour l'élaboration des cristaux massifs de semi-conducteur est la méthode Bridgman, qui consiste à refroidir une charge fondue dans un creuset en le déplaçant dans un gradient thermique. L'avantage de ce procédé est qu'on peut très bien instrumenter le four et contrôler les paramètres de croissance, comme la vitesse de tirage et le gradient thermique. Il s'agit donc d'une méthode privilégiée pour étudier la solidification de ces alliages.

Le premier objectif de la thèse est d'étudier les phénomènes qui interviennent au cours de la solidification Bridgman des alliages $GaInSb$ concentrés et d'arriver à une description satisfaisante des mécanismes physiques. Les principaux phénomènes qui entrent en jeu lors de la solidification d'un alliage par cette méthode sont :

- le transport de la chaleur

- la convection naturelle thermo-solutale
- la diffusion des solutés.

Ils sont couplés entre eux, en particulier par le diagramme de phase de l'alliage.

Ce problème complexe a été étudié en utilisant la modélisation numérique des expériences de croissance cristalline.

Le deuxième objectif de la thèse est de développer une approche numérique pour valider les observations expérimentales et la compréhension des mécanismes physiques. Le code commercial FIDAP sera utilisé et testé pour en établir les limites dans ce problème de solidification complexe. En effet, les travaux de ce type ont pour instant été réalisés à l'aide de codes spécifiques.

La modélisation sera effectuée pour des expériences de solidification d'alliages *GaInSb* concentrés et les résultats numériques et expérimentaux seront comparées afin de valider les modèles physiques et numériques utilisés.

Le troisième objectif de cette étude est de trouver les conditions de croissance optimale pour améliorer la qualité et l'homogénéité des cristaux.

Après avoir décrit les expériences que nous utiliserons et les phénomènes physiques étudiés, nous présentons plus particulièrement :

- l'influence des effets convecto-diffusifs sur les ségrégations chimiques (Chapitre 2, Annexe A1) ;
- l'effet d'amortissement de la convection thermique causé par le rejet solutal à l'interface solide-liquide (Chapitre 4, Annexes A2, A3) ;
- l'effet de la gravité résiduelle sur la convection et les ségrégations chimiques pour la solidification Bridgman dans un environnement microgravitationnel (Chapitre 4, Annexes A2, A4) ;
- l'influence d'un champ magnétique alternatif sur la solidification Bridgman des alliages concentrés (Chapitre 4, Annexes A5, A6) ;
- l'effet de la vitesse de tirage sur les ségrégations chimiques dans les alliages $Ga_{1-x}In_xSb$ concentrés (Chapitre 5).

Chapitre 2 : Solidification des alliages semiconducteurs concentrés

Dans ce premier chapitre, nous présentons les expériences qui ont servi de support à notre travail ainsi que les phénomènes physiques auxquels nous serons confrontés.

2.1. Méthode expérimentale

Les expériences de solidification directionnelle en front plan ont été effectuées selon la méthode Bridgman verticale. Cette méthode consiste à déplacer un échantillon fondu dans un champ thermique caractérisé par un gradient axial constant. Deux fours de tirage Bridgman ont été utilisés pour les expériences :

- a) Le four AGHF (Advanced Gradient Heating Facility) a été spécialement conçu pour des expériences de solidification directionnelle dans l'environnement gravitationnel terrestre et microgravitationnel. La solidification des alliages $Ga_{1-x}In_xSb$ concentrés dans ce four a fait l'objet d'une thèse CEA (Duhanyan 1998 [1]). Le four de type Bridgman-Stockbarger est composé d'un élément chauffant (zone chaude) séparé par une zone adiabatique d'une longueur de 5 cm d'un circuit de refroidissement d'eau (zone froide). Cet ensemble est déplacé le long de la cartouche en tantale qui contient le creuset et l'échantillon (Fig.2.1). Les expériences de N. Duhanyan avaient pour le but d'étudier la courbure de l'interface solide-liquide, et deux creusets de conductivités thermiques différentes fabriqués en nitrure de bore (BN) et en silice (SiO_2), d'épaisseur 2 mm ont été utilisés. La jointure entre les deux creusets a une longueur de 10 mm.

Les échantillons de diamètre 12 mm, élaborés à partir de gallium, d'antimoine et d'indium contiennent des traces de tellure pour les besoins du marquage Peltier des interfaces. Un germe polycristallin est utilisé pour initier la solidification.

Dans le but d'étudier la forme de l'interface solide-liquide pendant la solidification on réalise un marquage par la technique Peltier, qui consiste à faire passer un courant électrique dans l'échantillon à différents instants de l'élaboration du cristal (toutes les 30 min). La chaleur dégagée par effet Joule et Peltier conduit à perturber la vitesse de

l'interface et par conséquent la quantité du tellure incorporé dans le cristal. Ceci permet de visualiser ultérieurement l'interface par analyse métallographique. Pendant l'expérience, les températures sont mesurées en utilisant 9 thermocouples placés le long du creuset. Les cristaux obtenus sont analysés chimiquement par microsonde électronique pour établir la distribution longitudinale et radiale du soluté (indium).

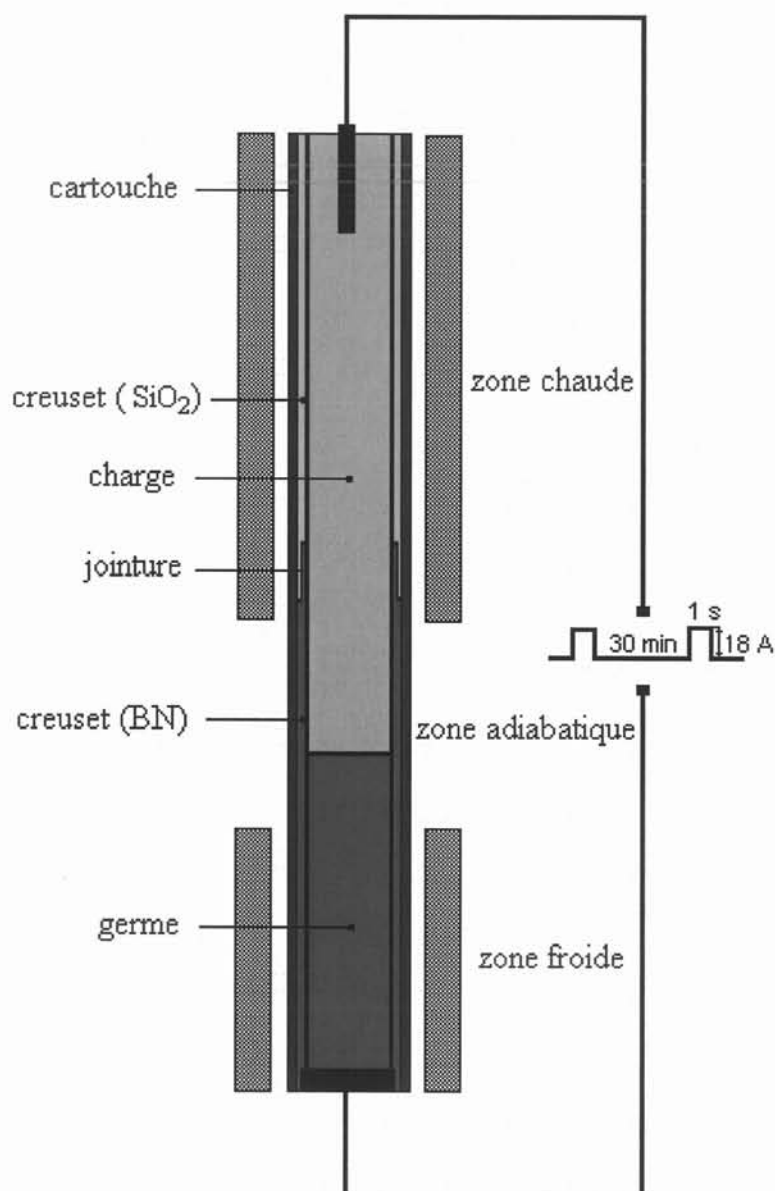
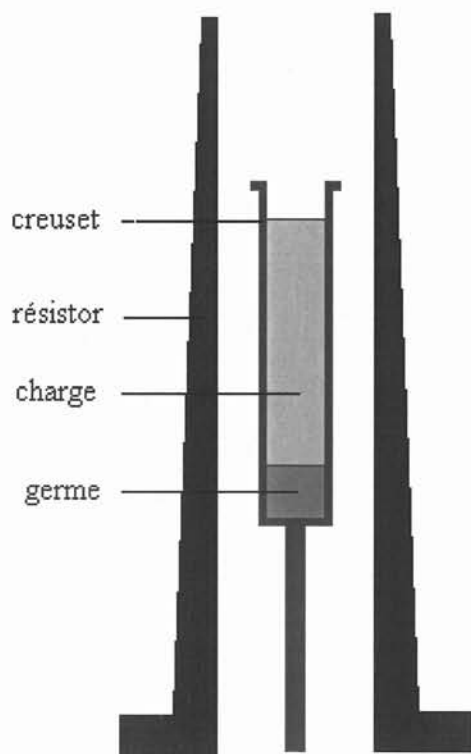


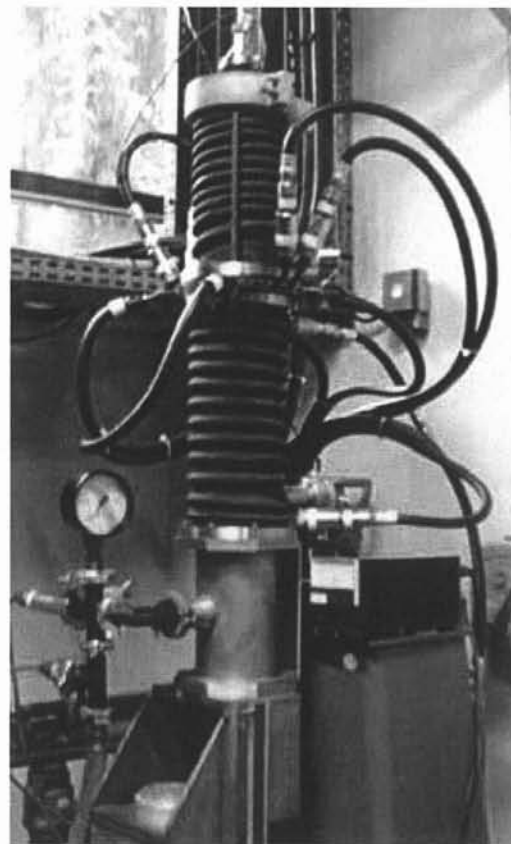
Figure 2.1. Schéma du four AGHF avec la cartouche en tantale et l'ensemble creuset-échantillon.

- b) Le four Bridgman 2000 qui a un seul élément chauffant, a fait l'objet d'un brevet CEA[2] (Fig.2.2). Le résistor en graphite de forme conique assure un champ de température caractérisé par un gradient thermique axial qui est constant sur environ six centimètres du creuset, égal à 50 K/cm. La particularité de ce dispositif est donc qu'il impose un flux axial dans l'ensemble creuset-échantillon (pas d'échanges radiaux avec le four au niveau de l'échantillon). L'échantillon contenu dans un creuset en nitrure de bore est fondu de telle sorte qu'une partie de la charge (1.5 cm) reste solide, ensuite on commence le tirage. Les températures le long du creuset sont mesurées en utilisant 4 thermocouples. Les profils axiaux et radiaux de l'indium ont été déterminés par la méthode PIXE [3].

Ultérieurement cet appareillage a été complété par une spire à induction électromagnétique et un dispositif de marquage Peltier.



(a)



(b)

Figure 2.2. a) Schéma du four 2000; b) Photo du four 2000.

2.2. Phénomènes physiques

La distribution du soluté dans les cristaux est influencée par:

- les propriétés physiques des alliages semi-conducteurs
- la courbure de l'interface solide-liquide
- la vitesse de solidification
- la convection naturelle
- les gradients thermiques

La configuration simplifiée que nous avons modélisée consiste en l'ensemble échantillon-creuset (Fig. 2.3). C'est dans ce contexte que nous allons discuter ces influences diverses.

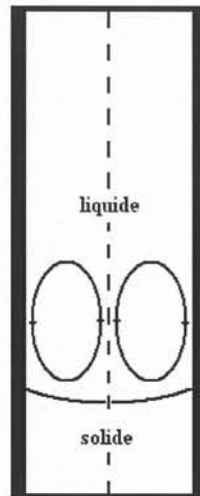


Figure 2.3. Domaine physique.

2.2.1 Courbure de l'interface

Les études expérimentales montrent que la forme de l'interface influence la convection naturelle et les ségrégations solutales dans l'échantillon fondu. Si la courbure de l'interface est très grande, la vitesse d'écoulement du fluide augmente et influence fortement les ségrégations radiales. Les cristaux élaborés dans ces conditions ont des défauts et des hétérogénéités de composition.

a) Courbure thermique

La courbure de l'interface est causée par la différence de conductivité thermique des phases solide, liquide et du creuset. Lorsque le liquide conduit mieux la chaleur que le solide ($k_S < k_L$), une partie du flux thermique arrivant par la phase liquide est déviée vers le creuset. Dans ce cas la courbure est concave vue depuis le liquide (Fig. 2.4a). C'est la situation rencontrée avec *GaInSb*. Lorsque $k_S > k_L$, le flux est dirigé du creuset vers le solide et la courbure est convexe vue depuis le liquide (Fig. 2.4b).

En conclusion, on peut dire que la flèche de l'interface dépend du rapport k_S/k_L et de la conductivité du creuset (k_C). Il y a aussi d'autres paramètres qui influencent la forme de l'interface: les diamètres d'échantillon et du creuset (d et d_C), la chaleur latente (H), et dans ce dernier cas, il faut aussi prendre en compte le gradient thermique.



Figure 2.4. Courbure de l'interface solide-liquide : a) concave ($k_S < k_L$) ; b) convexe $k_S > k_L$.

Barat [4] a proposé une expression simple pour le calcul de la flèche de l'interface en tenant compte du bilan des flux thermiques dans l'échantillon et dans le creuset :

$$f_T = \frac{R}{2} \left[\frac{k_L}{k_S} \left(\frac{k_S R^2 + k_C (2R + e)e}{k_L R^2 + k_C (2R + e)e} \right) - 1 \right] \quad (2.1)$$

où e est l'épaisseur du creuset. Mais l'effet du dégagement de chaleur latente est négligé.

En prenant en compte la chaleur latente dégagée à l'interface, nous avons proposé (dans un travail antérieur à cette thèse) une autre expression pour le calcul de la flèche de l'interface [5] :

$$\frac{f_T}{d} = \frac{1}{4} \left[\frac{k_L}{k_S} \left(\frac{k_S d^2 + 4k_C (d + e)e}{k_L d^2 + 4k_C (d + e)e} \right) - 1 \right] + \frac{1}{4} \cdot \frac{k_C S_C}{k_S S_S + k_C S_C} \cdot \frac{V_I H}{k_L G_L - V_I H} \quad (2.2)$$

où S_C est la surface du creuset, V_I la vitesse de l'interface, G_L le gradient thermique dans le liquide et H la chaleur latente.

b) Courbure chimique

Dans le cas des alliages concentrés, la température de solidification dépend de la concentration en suivant la diagramme de phase de la Fig. 2.6 (effet « liquidus »). La concentration du soluté dans le liquide à l'interface varie entre une valeur minimale C_{\min} et une valeur maximale C_{\max} . En considérant une variation linéaire de la température de solidification en fonction de la concentration, la variation de température du front de solidification est donnée par la relation suivante :

$$\Delta T_S = m_L \cdot \Delta C$$

où $\Delta C = C_{\max} - C_{\min}$ et m_L est la pente de la courbe liquidus du digramme de phase.

Par conséquent, l'interface solide liquide ne correspond plus à une isotherme comme dans le cas des alliages dilués. La figure 2.5 représente les isothermes et l'interface solide-liquide pour un alliage $GaInSb$. On observe un surcreusement de la courbure d'interface décrit par la relation suivante:

$$f_c = \frac{\Delta T_S}{G_T} = \frac{m_L \cdot \Delta C}{G_T}$$

G_T est le gradient thermique dans le liquide à l'interface.

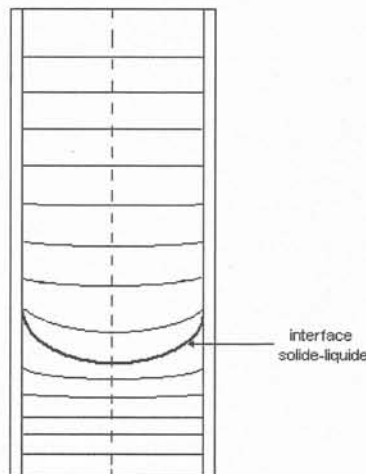


Figure 2.5. Isothermes et l'interface solide-liquide pour un échantillon $GaInSb$ concentré.

La flèche de l'interface pour les alliages concentrés est donnée donc par la relation suivante:

$$f = f_T + f_C$$

où f_T est la flèche thermique.

2.2.2 Convection naturelle

Les gradients de température génèrent des gradients de densité qui font apparaître un écoulement toroïdal du fluide dans la zone proche de l'interface. Le liquide monte au milieu de l'échantillon et redescend le long des parois du creuset (Fig.2.3). On parle alors d'un écoulement d'origine thermique. L'intensité de la convection est décrite par le nombre de Grashof thermique:

$$Gr_T = \frac{\rho^2 \beta_T \Delta T g R^3}{\mu^2}$$

où ΔT est la différence radiale de température à l'interface (voir Ch.3).

L'écoulement peut être aussi décrit par le nombre de Reynolds :

$$Re_T = \sqrt{Gr_T} = \frac{\rho U R}{\mu}$$

où U est la vitesse caractéristique de la convection.

Les différences de concentration génèrent aussi des gradients de densité qui font apparaître un écoulement d'origine solutale. L'intensité de la convection solutale est caractérisée par le nombre de Grashof solutal :

$$Gr_C = \frac{\rho^2 \beta_C \Delta C g R^3}{\mu^2}$$

où ΔC est la différence radiale de concentration à l'interface.

La convection thermo-solutale est décrite par le terme moteur de l'équation de Navier-Stokes (voir Ch.3) :

$$\rho_0 g [1 + \beta_T (T - T_0) + \beta_C (C - C_0)]$$

où $\beta_T = \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial T}$ et $\beta_C = \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial C}$ sont les coefficients d'expansion thermique et massique. Pour un alliage $GaInSb$, $\beta_T < 0$ et $\beta_C > 0$, donc le soluté a une action stabilisante sur l'écoulement d'origine thermique (voir Ch.4).

2.2.3 Ségrégations axiales et radiales

A l'interface solide-liquide, il y a un partage du soluté entre le solide et le liquide décrit par le coefficient de partage ou de ségrégation:

$$K = \frac{C_s}{C_L} \quad (2.3)$$

avec C_s et C_L les concentrations en soluté du solide et du liquide à l'interface.

Le diagramme de phase pour l'alliage pseudo-binaire $GaSb - InSb$ est présenté dans la Fig. 2.6. Le coefficient de ségrégation étant inférieur à 1 ($K = 0.2$ pour $C_L < 50\%$), une fraction $C_s = KC_L$ du soluté sera incorporée dans le solide et le reste demeure dans le liquide. Pendant la solidification, le soluté qui s'accumule en avant de l'interface et transporté dans le bain liquide par diffusion et par convection. La concentration du soluté à l'interface augmente continuellement au cours de la solidification, entraînant une variation axiale de composition dans l'échantillon (ségrégations axiales). L'écoulement du fluide en avant de l'interface a donc une influence sur la répartition solutale dans le liquide. Le transport du soluté des parois du creuset vers le centre de l'échantillon génère des variations radiales de composition (ségrégations radiales). Ces ségrégations sont un problème pour les cristaux dont les propriétés dépendent de la composition.

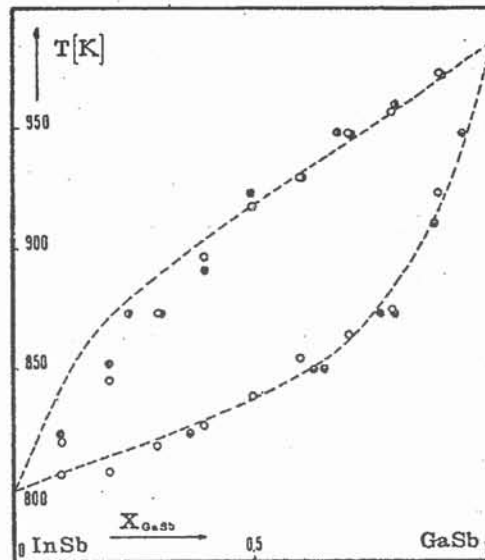


Figure 2.6. Diagramme de phase de l'alliage pseudo-binaire $GaSb - InSb$ (température de solidification en fonction de la fraction molaire x_{GaSb}) [6].

2.3. Influence des effets convecto-diffusifs sur les ségrégations chimiques

Les alliages dilués sont définis comme les alliages pour lesquels les propriétés physiques ne dépendent pas de la concentration du soluté. Lorsque la variation des propriétés physiques (densité, température de solidification, conductivité thermique) en fonction de la concentration n'est pas négligeable, on considère l'alliage comme concentré. Les simulations numériques effectuées dans le cadre de cette thèse ont montré que ce n'est que pour des concentrations en *InSb* inférieures à 1% que l'alliage peut être considéré comme dilué.

L'étude de la composition des cristaux *GaInSb* obtenus par la méthode Bridgman suppose la résolution des équations de conservation de la chaleur, de conservation du soluté et de Navier-Stokes (cf. Chap.3). La résolution analytique de ces équations non linéaires et couplées n'est pas possible. Dans certains cas, particuliers et simples, il est possible d'établir des expressions analytiques pour le calcul de la distribution solutale dans le solide, qui sont présentées dans les paragraphes suivantes.

2.3.1 Régime diffusif

Lorsque le niveau de la convection dans le bain liquide est très faible, le transport du soluté est assuré par la diffusion avec formation d'une couche limite en avant du front de solidification d'épaisseur δ (voir Fig.2.7) :

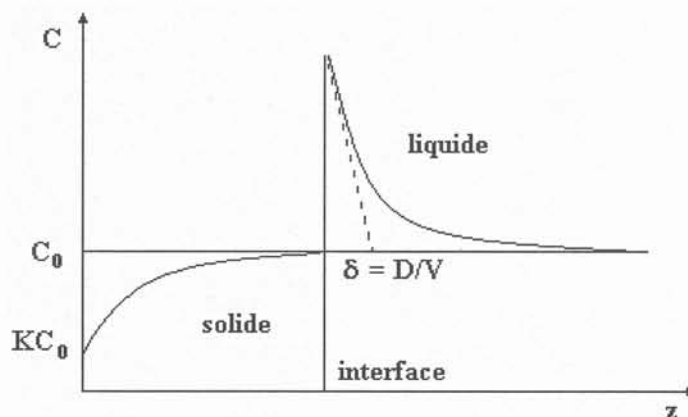


Figure 2.7. Distribution axiale du soluté dans le solide et le liquide au cours de la solidification en régime diffusif.

$$\delta = \frac{D}{V} \quad (2.4)$$

Dans ce cas la distribution axiale du soluté dans le solide peut être calculée par l'expression de Tiller [7].

$$C_s(z) = C_0 [1 - (1 - K) \exp(-\frac{KV}{D} z)] \quad (2.5)$$

ou z est la longueur solidifiée.

La formule de Tiller est représentée dans la Fig.2.8 pour la solidification de *GaInSb*, pour une longueur $z = 5\text{cm}$, la vitesse de solidification $V = 7\mu\text{m/s}$ et le coefficient de partage $K = 0.2$. On observe que la concentration du soluté augmente jusqu'à la valeur C_0 pendant un transitoire de longueur :

$$l \cong \frac{D}{KV} \quad (2.6)$$

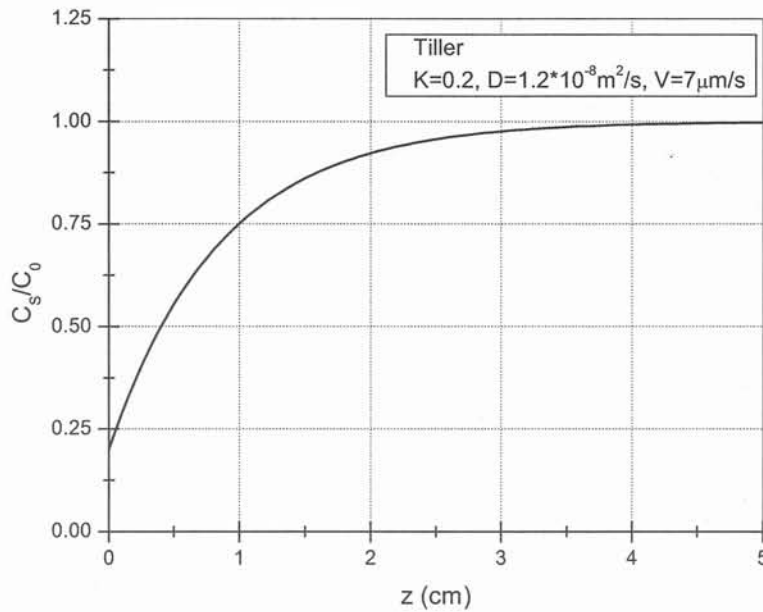


Figure 2.8. Profil axial de concentration donné par l'équation de Tiller (eq. 2.2).

L'idéal pour l'homogénéité d'un alliage est d'avoir la même composition du soluté C_0 dans toute la masse du cristal. Il faut donc réduire la longueur du transitoire initial (voir eq. 2.6) en augmentant la vitesse de solidification V . Dans ce cas on peut réduire les ségrégations axiales mais la variation radiale de concentration augmente en suivant l'expression analytique proposée par Coriell et Sekerka [8] pour ΔC en fonction de la flèche de l'interface, pour un régime diffusif :

$$\Delta C = \frac{C_0(1-K)fV}{D} \quad (2.8)$$

Il est donc important de remarquer qu'on ne peut pas diminuer à la fois les ségrégations axiales et radiales lors de la solidification Bridgman en régime de transport solutal diffusif. De plus, il est difficile de réduire les mouvements hydrodynamiques dans le liquide pour atteindre un régime diffusif. Il y a deux moyens pour obtenir un niveau faible de la convection pour une configuration Bridgman standard:

- *La solidification dans l'environnement spatial*

Certaines expériences [9] et simulations numériques [A4] montrent que même si le niveau de gravité est très faible, $g = 10^{-6} g_0$, les mouvements convectifs générés par le phénomène « g-jitter » peuvent assurer l'homogénéisation du bain liquide et la distribution du soluté correspond à un régime convectif.

Les résultats sont en accord avec les calculs numériques de Nikitin et al. [10] qui montrent des ségrégations chimiques importantes même si l'accélération gravitationnelle est de l'ordre $g = 10^{-3} - 10^{-6} g_0$. Ils ont également observé qu'on peut obtenir un profil longitudinal de type Scheil même en conditions de microgravité.

- *La solidification sous champ magnétique axial*

Les expériences et simulations numériques [11-12] de solidification Bridgman sous champ magnétique axial uniforme ont montré que l'application d'un champ magnétique d'intensité raisonnable ($B < 1T$) n'est pas efficace pour atteindre le régime de transport solutal diffusif.

En conclusion, il est difficile d'obtenir un régime de transport solutal diffusif lors d'une expérience de solidification Bridgman et il est également impossible de réduire à la fois le transitoire de ségrégation axiale et radiale pour un échantillon solidifié dans ces conditions.

2.3.2 Régime convectif

Un mouvement hydrodynamique fort dans le liquide qui conduit à l'homogénéisation complète au voisinage de l'interface, génère un régime convectif. Dans ce cas le transport du soluté par diffusion est négligeable et l'épaisseur de la couche solutale en avant du front de solidification tends vers zéro $\delta \rightarrow 0$.

La distribution du soluté est décrit par la loi de Scheil [13] :

$$C_s = C_0 K \left(1 - \frac{z}{L}\right)^{K-1} \quad (2.9)$$

ou L est la longueur d'échantillon. On note que ni la vitesse de croissance ni le gradient thermique n'influencent le résultat.

La loi de Scheil est représenté dans la Fig.2.9 pour une solidification complète d'un alliage *GaInSb* (la fraction solidifiée $f_s = z/L$ varie entre 0 et 1).

On observe une variation réduite de la concentration pour une fraction solidifiée $f_s < 0.7$. Par contre, la fin de la solidification s'accompagne d'une augmentation brutale de la concentration.

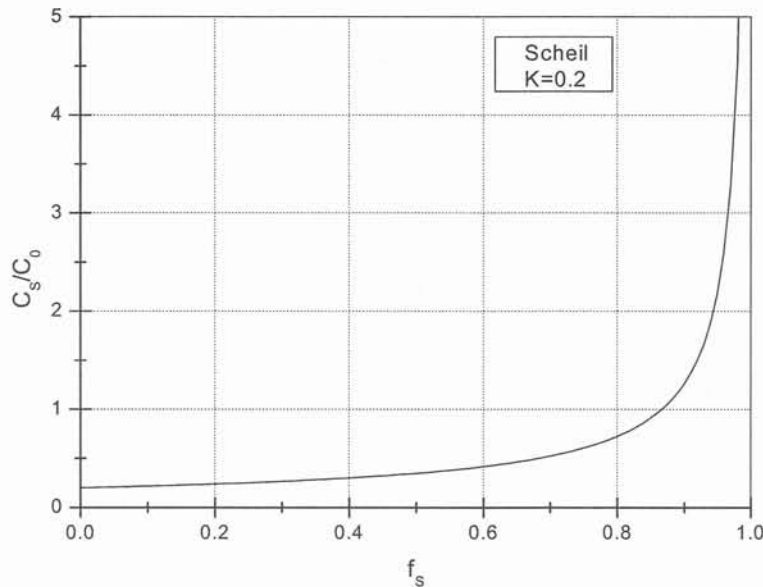


Figure 2.9. Profil axial de concentration donné par la loi de Scheil (eq. 2.9).

Dans le régime convectif développé les mouvements hydrodynamiques tendent à réduire les ségrégations radiales à cause de l'homogénéisation du bain. L'expression proposée par Kaddeche et al. [14] pour la variation radiale de concentration montre une variation en $(Gr)^{-1/9}$ des ségrégations radiales:

$$\Delta C = 1.1 \cdot C_l (1 - K) Pe_c Gr^{-1/9} Sc^{-2/9} \quad (2.10)$$

ou Pe_c est le nombre de Peclet solutal $Pe_c = RV / D$. On observe que l'élévation de l'intensité convective décrite par le nombre de Grashof tend à réduire les ségrégations radiales.

On note qu'il y a une variation radiale de concentration à cause de la courbure de l'interface même dans un régime convectif développé.

En conclusion, dans le cas du *GaInSb*, les ségrégations axiales et radiales sont réduites pour une fraction solidifiée $f_s < 0.7$ d'un échantillon obtenu en régime convectif développé.

2.3.3 Régime convecto-diffusif

Dans le cas où le transport du soluté est réalisé simultanément par la diffusion et par convection, il y a un état convecto-diffusif dans le bain liquide. Le premier modèle théorique pour un régime convecto-diffusif a été proposé par Burton, Prim et Slichter [15]. Ils ont introduit la notion de couche limite solutale en avant du front de solidification. Dans cette zone d'épaisseur δ , on suppose que le transport du soluté se fait uniquement par la diffusion. Dans le reste du bain, on suppose que le liquide est homogénéisé par la convection et la concentration est constante, à C_∞ . On introduit un nouveau coefficient de ségrégation appelé coefficient de ségrégation effectif :

$$K_{ef} = \frac{C_s}{C_\infty} \quad (2.11)$$

ou C_∞ est la concentration dans le bain loin de l'interface.

En résolvant l'équation de la diffusion dans la couche limite solutale Burton, Prim et Slichter ont trouvé l'expression suivante pour le calcul du coefficient K_{ef} :

$$K_{ef} = \frac{K}{K + (1 - K) \exp(-\Delta_{BPS})} \quad (2.12)$$

Le paramètre adimensionnel Δ_{BPS} défini par:

$$\Delta_{BPS} = \frac{V}{D} \delta \quad (2.13)$$

est une mesure de l'état convecto-diffusif du bain.

Wilson [16] a proposé un autre modèle de calcul pour l'épaisseur de la couche limite δ , qui permet d'introduire l'expression suivante pour K_{ef} :

$$K_{ef} = \frac{K}{1 - (1 - K)\Delta} \quad (2.14)$$

L'équivalence des expressions (2.12) et (2.14) suppose la relation suivante entre le paramètre Δ de l'équation (2.14) et Δ_{BPS} de l'équation proposée par Burton, Prim et Slichter :

$$\Delta = 1 - \exp(-\Delta_{BPS}) \quad (2.15)$$

La théorie montre que le paramètre Δ décrit l'état convecto-diffusif du bain de la façon suivante:

$$\begin{array}{ll} \Delta = 1 & \text{- régime diffusif} \\ 0 < \Delta < 1 & \text{- régime convecto-diffusif} \\ \Delta = 0 & \text{- régime convectif} \end{array} \quad (2.16)$$

En utilisant les résultats de leurs simulations numériques et le modèle proposé par Favier [17], Kaddeche et al. [14] ont proposé une formule pour le calcul du paramètre Δ :

$$\Delta = 13.2 Pe(GrSc)^{-1/3} \quad (2.17)$$

La distribution axiale du soluté est donnée par la loi de Scheil modifié :

$$C_S = C_0 K_{ef} (1 - f_S)^{K_{ef}-1} \quad (2.18)$$

L'équation (2.18) est représentée dans la Fig.2.10 pour différentes valeurs du paramètre convecto-diffusif Δ dans le cas du *GaInSb*.

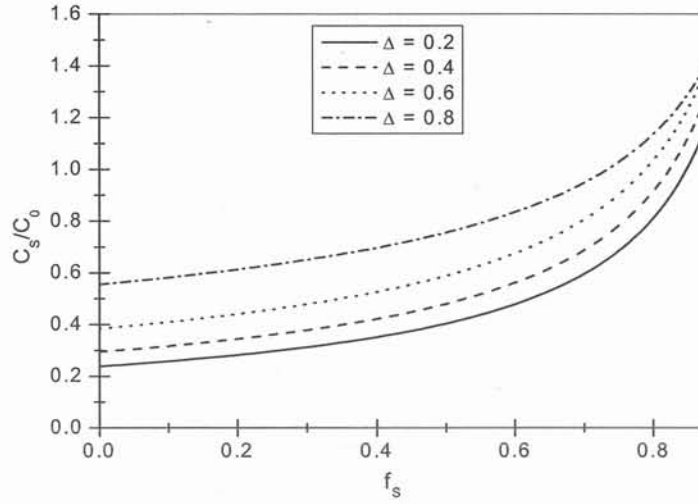


Figure 2.10. Profil axial de concentration donné par la loi de Scheil modifiée (eq. 2.18).

On observe que pour des valeurs $\Delta > 0.3$ l'équation (2.18) ne peut pas décrire le transitoire initial de la solidification qui commence à une fraction $C_s/C_0 = K$ dans le solide. Une bonne approximation d'un profil axial de concentration sera donc possible pour des valeurs $\Delta < 0.3$. Pour des régimes peu convectifs il existe un transitoire initial dont la longueur est significative et la formule (2.18) ne s'applique qu'en fin de la croissance. Dans ce cas le profil axial de concentration peut être calculé en utilisant les formules de Favier [17].

La variation radiale de concentration peut-être exprimée en utilisant la formule de Kaddeche et al. [14] pour un régime convecto-diffusif:

$$\Delta C = 0.64 \cdot 10^{-5} C_I (1 - K) Pe_c Gr Sc \quad (2.19)$$

On observe que la ségrégation radiale varie linéairement en Gr .

L'étude de Kaddeche et al. [14] pour les ségrégations radiales en fonction de nombre de Grashof montre la variation présentée dans la Fig.2.11. Contrairement à la notation utilisée dans nos articles pour la ségrégation radiale $\delta C = (C_{max} - C_{min}) / C_{moy}$ (Annexe A), il définit ΔC comme $(C_{max} - C_{min}) / C_{moy}$ ou C_{moy} est la concentration moyenne le long de l'interface. On observe que ΔC passe par un maximum lorsque l'intensité de la convection augmente. Dans le régime diffusif, à des valeurs faibles de nombre de Grashof, les ségrégations radiales sont réduites et dépendent de la courbure de l'interface. Dans le régime convecto-diffusif, les ségrégations

radiales augmentent parce que l'écoulement n'est pas assez fort pour homogénéiser le soluté dans le voisinage de l'interface. Pour un régime convectif développé les ségrégations radiales diminuent quand l'intensité convective augmente.

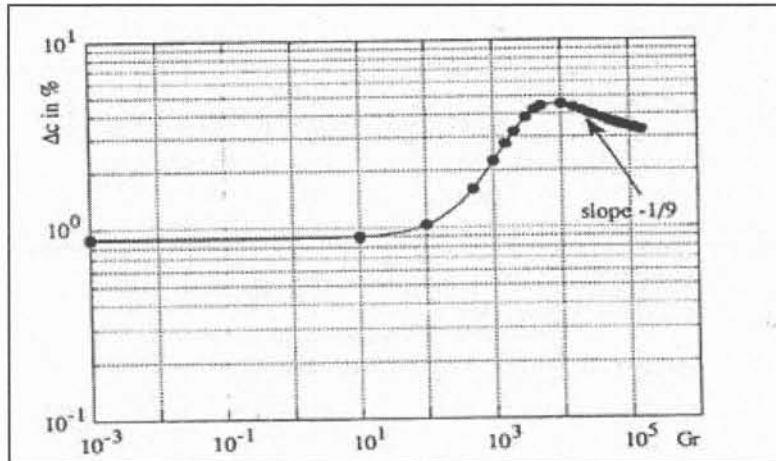


Figure 2.11. Ségrégation radiale en fonction de nombre de Grashof.
($K = 0.087$, $Sc = 10$, $Pe = 0.2$).[14]

Si on compare les ségrégations axiales et radiales pour les trois régimes, on conclut qu'on trouve des valeurs réduites seulement dans le cas d'un régime convectif développé.

2.4 Critère de surfusion constitutionnelle

La stabilité morphologique de l'interface est l'un des critères les plus importants qui doit être pris en compte pour la croissance cristalline des alliages concentrés. Au cours de la solidification d'un alliage binaire, il y a des perturbations du front de solidification qui peuvent apparaître. On considère l'interface morphologiquement instable dans le cas où les perturbations sont amplifiées au cours de la solidification (Fig. 2.12a). Dans le cas contraire l'interface est considérée comme stable (Fig. 2.12b).

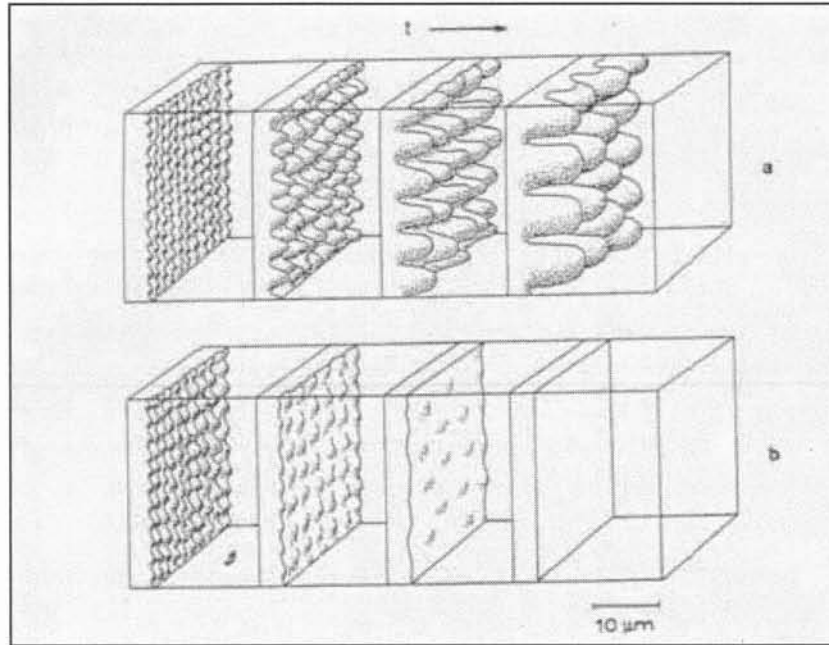


Figure 2.12. Stabilité morphologique de l'interface : a) interface instable;
b) interface stable. [18]

Le critère de surfusion constitutionnelle qui décrit quantitativement la stabilité de l'interface pour un alliage binaire ($K < 1$) a été introduit par Tiller et al. [7].

Le soluté rejeté à l'interface s'accumule en avant du front de solidification avec la formation d'une couche limite solutale. Si on considère que la concentration dans le solide à l'interface est C_0 , la concentration dans le liquide sera C_0 / K et dans ce cas la distribution axiale du soluté dans la couche limite solutale en l'absence de la convection est donnée par l'expression de Tiller [7] :

$$C_L = \frac{C_0}{K} \left[K + (1 - K) \exp\left(-\frac{V}{D} z\right) \right] \quad (2.20)$$

La température de fusion dépend de la concentration en suivant l'expression :

$$T_L = T_0 - m_L \cdot C_L \quad (2.21)$$

ou T_0 est la température de fusion pour le matériau pur.

En introduisant l'expression (2.21) dans la relation (2.20) on obtient:

$$T_L = T_0 - m_L \frac{C_0}{K} \left[K + (1 - K) \exp\left(-\frac{V}{D} z\right) \right] \quad (2.22)$$

Le profil axial de concentration dans la couche limite (éq.2.20) et la température de fusion (éq. 2.22) sont représentés dans la Fig. 2.13.

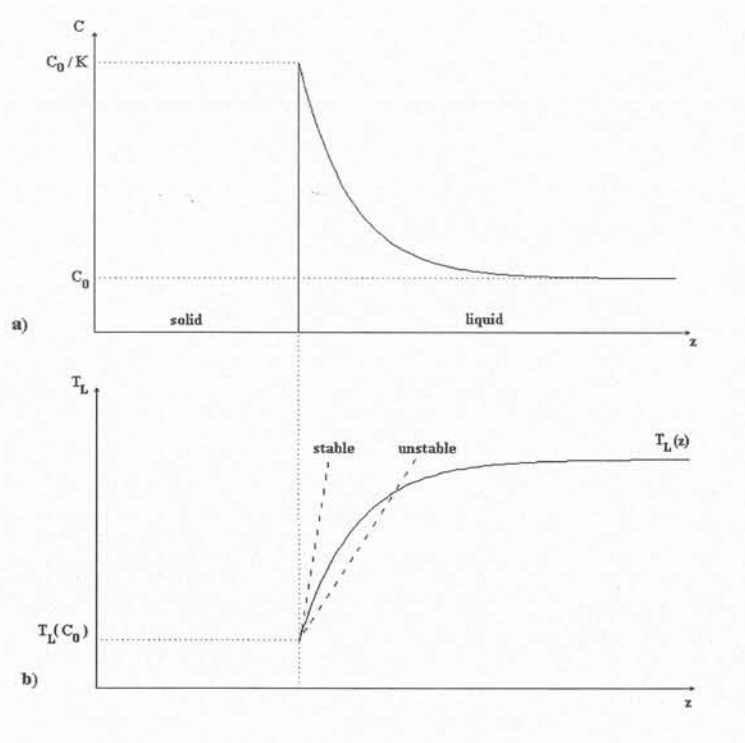


Figure 2.13. Stabilité morphologique de l'interface: a) distribution du soluté dans la couche limite solutale (éq.2.20); b) température de fusion (éq.2.22) et variation de température causée par le refroidissement d'échantillon.

On observe que la température de fusion augmente en avant du front de solidification. La pente de la courbe à l'origine est : $m_L C_0 (1 - K) V / KD$.

L'interface est morphologiquement stable quand le gradient thermique dans l'échantillon à l'interface est supérieur à la pente de la courbe 2.22 :

- interface stable :

$$G_T \geq \frac{m_L V (1-k)}{D} \frac{C_0}{k} \quad (2.23)$$

- interface instable

$$G_T < \frac{m_L V (1-k)}{D} \frac{C_0}{k} \quad (2.24)$$

En prenant en compte que la concentration à l'interface C_I varie au cours de la solidification, on peut remplacer la valeur constante C_0 / K par C_I dans l'expression (2.24). Dans le cas qui nous intéresse, où V et G_T sont imposés par l'expérimentateur, on retiendra que l'interface devient instable quand la concentration à l'interface est supérieure à la valeur :

$$C_I > \frac{DG_T}{m_L V (1-k)} \quad (2.25)$$

En croissance cristalline, de nombreux auteurs ont préconisé de rechercher un régime diffusif pour obtenir un matériau homogène. Cependant, en particulier pour les alliages dilués, on observe qu'on ne peut pas réduire à la fois les ségrégations axiales et radiales en conditions de transport solutal diffusif. En plus, du point de vue pratique, il est très difficile d'obtenir un état diffusif dans le bain liquide, même en conditions de microgravité. Pour les alliages concentrés l'état diffusif établi dans le liquide à cause de l'effet d'amortissement solutal conduit à une augmentation des ségrégations radiales et à la déstabilisation morphologique de l'interface (Ch. 4).

En conséquence nous proposons plutôt de rechercher un régime convectif développé afin d'obtenir un alliage homogénéisé sur une longueur conséquente.

Chapitre 3 : Approche et outils numériques

3.1. Rappels bibliographiques

Des études numériques sur la croissance Bridgman des alliages binaires ont été effectuées depuis une vingtaine d'années.

Chang et Brown [19] ont étudié l'effet de la convection sur les ségrégations solutales pour un alliage $Ga_{1-x}Ge_x$ dilué solidifié par la méthode Bridgman-Stockbarger verticale. Les résultats de la simulation numérique en régime stationnaire montrent que les ségrégations radiales augmentent jusqu'à atteindre un maximum pendant la transition d'un régime diffusif à un régime convectif développé.

Un modèle numérique a été développé par Adornato et Brown [20] pour l'étude en régime stationnaire de l'influence des conditions de croissance sur le champ thermique, la convection, la courbure de l'interface et les ségrégations solutales dans le processus de l'élaboration des alliages $Ga_{1-x}Ge_x$ et $Ge_{1-x}Si_x$ dilués et concentrés. La modélisation est effectuée pour deux fours de tirage: a) type Bridgman-Stockbarger, b) type resistor conique (four 2000). Ils ont mis en évidence l'effet d'amortissement de la vitesse convective pour les alliages concentrés du au fort gradient solutal.

L'étude numérique du couplage des effets thermiques et solutaux pour l'alliage $Hg_{1-x}Cd_xTe$ concentré a été effectuée par Kim et Brown [21], suivie d'une analyse complète de la convection thermo-solutale, des ségrégations solutales et de la courbure de l'interface [22]. La simulation numérique est réalisée sur terre et dans des conditions d'un environnement microgravitationnel. La dépendance des propriétés physiques (température de solidification et coefficients d'expansion thermique et chimique) en fonction de la concentration a été prise en compte dans le calcul numérique. Les résultats numériques montrent une augmentation importante des ségrégations axiales, radiales et de la courbure de l'interface seulement pendant un transitoire initial au début de la solidification.

La croissance Bridgman des alliages $Cd_{1-x}Zn_xTe$ dilués a été numériquement étudiée par Kuppurao, Brandon et Derby en régime transitoire [23]. Ils ont analysé l'effet de la vitesse de tirage sur les ségrégations axiales, radiales et la courbure de l'interface.

Une simulation numérique en régime stationnaire pour un alliage dilué obtenu par tirage du creuset dans un gradient thermique axial constant a été effectuée par Kaddeche et al. [14]. A partir des résultats numériques, des expressions simples pour le calcul des ségrégations radiales d'un régime diffusif, convecto-diffusif et convectif développé ont été proposées.

Le code FIDAP a été utilisé pour la modélisation de croissance Bridgman de cristaux $BiSbTe_3$ en régime transitoire pour des alliages dilués [24] et concentrés [25]. Les résultats numériques sont comparés à ceux du modèle analytique de Favier [17].

Aucune des différentes études numériques présentées ci-dessus ne présente une comparaison directe des résultats numériques à des résultats expérimentaux. Pour des raisons de validation de l'approche numérique, la comparaison des résultats numériques et expérimentaux a été l'objectif principal de notre travail.

3.2. Equations et conditions aux limites

3.2.1 Equations de conservation

Le calcul de la distribution du soluté dans un alliage nécessite la résolution des équations suivantes :

- Equation de conservation de la masse :

$$\rho \nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (3.1)$$

- Equation de conservation de la chaleur :

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u} \nabla T \right) = k \nabla^2 T \quad (3.2)$$

- Equation de Navier-Stokes :

$$\rho_0 \left[\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \nabla) \vec{u} \right] = -\nabla p' + \mu \nabla^2 \vec{u} - \rho_0 \vec{g} [\beta_T (T - T_0) - \beta_C (C - C_0)] \quad (3.3)$$

ou $p' = p + \rho_0 g z$.

- Equation de conservation du soluté :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{u} \nabla C = D \nabla^2 C \quad (3.4)$$

On a utilisé l'approximation de Boussinesq qui consiste à dire que la densité d'un fluide incompressible est égale à sa valeur moyenne ρ_0 dans tous les termes des équations sauf dans le terme de force volumique de l'équation de Navier-Stokes ($\rho = \rho_0[1 - \beta_T(T - T_0) + \beta_C(C - C_0)]$).

3.2.2 Conditions aux limites

Les conditions aux limites pour les surfaces du domaine physique sont :

- Les conditions aux limites pour l'équation de la chaleur :

- pour la paroi extérieure du creuset:

Les conditions aux limites pour les températures sont imposées de manière différente pour les deux configurations présentées dans les Fig.2.1 et 2.2.

a) Dans le cas du four AGHF (Fig.2.1), les températures mesurées en utilisant les thermocouples sont imposées sur les parois de creuset. Le profil de température est décrit par l'expression suivante :

$$T(z) = T_C + \frac{1}{2}(T_H - T_C)[1 + \operatorname{erf}(2 \cdot G_T \frac{z - z_I}{T_H - T_C})] \quad (3.5)$$

où T_H et T_C sont les températures au sommet et en bas de l'échantillon et z est l'altitude. Les valeurs du gradient thermique axial G_T et la coordonnée du point d'inflexion de la courbe des températures z_I sont obtenues par régression avec la fonction (3.5) en utilisant le profil de température mesuré.

b) Dans le cas du four 2000 Bridgman (Fig.2.2) le transfert thermique sur les parois du creuset est décrit par l'expression suivante:

$$-k \nabla T = h_{eff}(T - T_{ref}) \quad (3.6)$$

Le coefficient effective de transfert thermique et calculé pour représenter les échanges radiatifs à l'aide de la relation :

$$h_{eff} = 4\varepsilon\sigma T_m^3$$

ε et σ sont respectivement l'émissivité et la constante de Stephan.

On obtient une valeur $h_{eff} \approx 100 W / m^2 K$ pour une température moyenne $T_m = 950 K$.

Le profil thermique de la paroi du four T_{ref} est considéré linéaire en accord avec les résultats expérimentaux.

- pour les surfaces situées au sommet et en bas de l'échantillon on impose la température T_{ref} pour l'altitude correspondante (milieu en équilibre avec les parois du creuset).

- pour l'axe de symétrie :

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (3.7)$$

- pour l'interface solide-liquide, il faut prendre en compte le dégagement de chaleur latente ΔH :

$$(k_s \nabla T|_s - k_L \nabla T|_L) \vec{n} = \rho_s \cdot \Delta H \cdot V \quad (3.8)$$

La température de solidification dépend de la concentration du soluté dans le liquide à l'interface (C_I) en suivant la relation linéaire :

$$T_s(C) = T_s^0 - m_L C_I \quad (3.9)$$

ou T_s^0 est la température de solidification pour $GaSb$ et m_L est la pente de la courbe liquidus du diagramme de phase (Fig.2.6).

• *Les conditions aux limites pour l'équation de Navier-Stokes :*

- pour les frontières solides du liquide (y compris l'interface) :

$$\vec{u} = 0$$

- pour la limite supérieure du liquide :

$$u_z = 0$$

- pour l'axe de symétrie :

$$u_r = 0$$

• *Les conditions aux limites pour l'équation du soluté sont :*

- pour les frontières du liquide autres que le front de solidification :

$$\frac{\partial C}{\partial \vec{n}} = 0 \quad (3.10)$$

- pour l'interface solide-liquide :

$$D\nabla C|_L \vec{n} = (1 - K)(\vec{V} \cdot \vec{n})C_I \quad (3.11)$$

où K est le coefficient de ségrégation ($K = C_s / C_L$) et C_I est la concentration du soluté dans le liquide à l'interface.

3.2.3. Adimensionnalisation des équations

Ce problème complexe qui implique trois aspects différents (thermique, hydrodynamique et chimique) nécessite l'adimensionnalisation des paramètres physiques qui interviennent dans les équations pour obtenir une bonne convergence du calcul effectué par le logiciel aux éléments finis FIDAP. Cette adimensionnalisation doit ici être adaptée à la convection naturelle laminaire, comme le montre la valeur de référence pour le nombre de Reynolds :

$$Re_N = \frac{\rho UL}{\mu} = \frac{\rho L}{\mu} \sqrt{\beta_T \Delta T g L} = \sqrt{Gr} \approx 66$$

Dans ce cas la forme adimensionnelle suivante des équations est préconisée :

- Equation de conservation de la masse :

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (3.12)$$

- Equation de conservation de la chaleur:

$$\sqrt{Gr} \Pr \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla T \right) = \nabla^2 T \quad (3.13)$$

- Equation de Navier-Stokes:

$$\sqrt{Gr} \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla \vec{u} \right) = -\nabla p + \nabla^2 \vec{u} - \sqrt{Gr} [T + \beta_c (C - 1)] \vec{e}_g \quad (3.14)$$

ou $p = \sqrt{Gr} \bar{p}$, $\beta_c = \beta_c / (\beta_T \cdot \Delta T)$.

- Equation de conservation du soluté :

$$\sqrt{Gr} Sc \left(\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla C \right) = \nabla^2 C \quad (3.15)$$

Les paramètres physiques adimensionnels sont :

- le temps : $t^* = t \frac{U}{L}$
- la longueur : $x_j^* = \frac{x_j}{L}$
- la vitesse : $u_j^* = \frac{u_j}{U}$
- la pression : $p^* = \frac{p}{\rho U^2}$
- la température : $T^* = \frac{T - T_c}{T_H - T_c}$
- la concentration : $C^* = \frac{C}{C_0}$

où $L=R$ est la longueur caractéristique de l'écoulement,

$U = \sqrt{\beta_T \Delta T g L}$ est la vitesse caractéristique de la convection,

$\Delta T = f G_T$ est la différence radiale de température à l'interface,

f est la déflexion de l'interface.

Les nombres caractéristiques sont:

- le nombre de Grashof

$$Gr = \frac{\rho^2 \beta_T \Delta T g L^3}{\mu^2} \quad (3.16)$$

- le nombre de Prandtl

$$Pr = \frac{\mu c_p}{k} \quad (3.17)$$

- le nombre de Schmidt

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (3.18)$$

Les valeurs caractéristiques pour nos problèmes sont : $Gr = 5000 - 10000$, $Pr = 0.04$,
 $Sc = 30$.

3.3. Modèle numérique

Le code commercial FIDAP (FLUID DYNAMICS ANALYSIS PACKAGE) est utilisé pour :

- l'étude d'écoulements des fluides en régimes stationnaires ou transitoires,
- le transfert de la chaleur par conduction, convection et rayonnement,
- le transfert de masse par diffusion et convection.

Le logiciel est basé sur la méthode des éléments finis qui consiste à résoudre les équations de conservation sur une discrétisation du domaine de calcul en sous-domaines appelés éléments. On obtient de cette manière le maillage du domaine.

Les procédures de résolution des équations sont : les méthodes de Newton (Newton-Raphson, quasi-Newton), la méthode de substitutions successives, la méthode ségrégée (« segregated »), etc. La méthode « segregated » permet la résolution d'un système séparé d'équations pour chaque degré de liberté. Pour les simulations en régime transitoire qui supposent une surface qui se déplace, comme dans notre cas une interface solide-liquide, le code offre deux possibilités pour la modélisation :

- a) La méthode de 'mushy-zone' avec un maillage fixe, qui définit les phases solide et liquide comme une seule entité ayant des propriétés différentes (dans l'état solide et liquide) qui permet de prendre en compte la génération de chaleur latente, mais qui ne permet pas d'aborder les phénomènes de ségrégation solutale et ne sera donc pas utilisée ici.
- b) La simulation avec un maillage déformable qui permet le déplacement de l'interface de solidification ('free surface'). Dans ce cas il y a toujours des nœuds sur l'interface, ce qui permet d'y imposer un flux de soluté correspondant au coefficient de partage.

Le logiciel FIDAP a été utilisé au cours de notre étude pour la résolution des équations de conservation de l'énergie, de la quantité de mouvement et des espèces à l'échelle du système échantillon-creuset. En particulier on désire calculer la distribution du soluté dans les alliages *GaInSb* et chercher les conditions optimales pour l'homogénéité de ces cristaux.

Le maillage aux éléments quadrilatéraux à quatre nœuds est resserré dans la région de l'interface en raison d'obtenir la convergence du calcul pour l'écoulement du fluide (Fig. 3.1). Pour le calcul de la distribution du soluté dans l'échantillon liquide, il est nécessaire d'augmenter encore plus la densité des nœuds dans le voisinage de l'interface. Une optimisation du maillage a été effectuée pour trouver la taille des mailles qui permet d'avoir une convergence rapide du calcul numérique et les résultats ne sont pas modifiés quand la taille des mailles est diminuée. Il faut éviter un maillage trop dense à l'interface, parce que dans ce cas le calcul de la surface libre ne converge pas, surtout dans les cas où la dépendance de la température de solidification en fonction de la concentration est prise en compte.

L'alliage est divisé en deux parties : « liquide » et « solide » qui sont séparé par une surface correspondant à l'interface de solidification. L'évolution de l'interface de solidification pendant la cristallisation peut être simulée en utilisant le maillage déformable. Dans ce cas, l'interface est définie comme une surface libre ('free surface') qui peut se déplacer.

La résolution des équations (3.1-3.4) dans le cas transitoire nécessite deux étapes de simulation :

- Dans la première étape, nous avons simulé le régime thermique et hydrodynamique permanent avec un maillage non déformable. Dans ces conditions, le maillage n'est pas déformé et donc l'entité « melt » qui sépare le « solide » et le « liquide » est droite et horizontale. Ce résultat sert de condition initiale à la deuxième étape.
- Pour le régime transitoire, les équations de conservation de l'énergie, de la quantité de mouvement et des espèces sont résolues avec un maillage déformable. Dans ce cas l'entité « melt » est définie comme surface libre ayant la température de solidification T_s . Le pas de temps utilisé pour la simulation en transitoire est très faible et dépend de problème: 0.5 – 0.1s .

Comme méthode de résolution, nous avons choisi la méthode « SEGREGATED » qui permet la résolution d'un système séparé d'équations pour chaque degré de liberté. Cette méthode assure un nombre réduit d'itérations pour le calcul de la forme de la surface libre. La déformation du maillage est présentée dans la Fig.3.1. On observe que l'entité « melt » prend la forme de l'isotherme de solidification. A cause de la déformation du maillage dans la zone liquide, il est nécessaire de définir une surface libre aussi dans le creuset, qui se déplace en même temps que l'interface (voir Fig.3.1).

Pour les alliages concentrés, le code offre la possibilité d'introduire une température de solidification qui dépend de la concentration (voir l'équation 3.9). Dans ce cas, l'interface n'est plus isotherme.

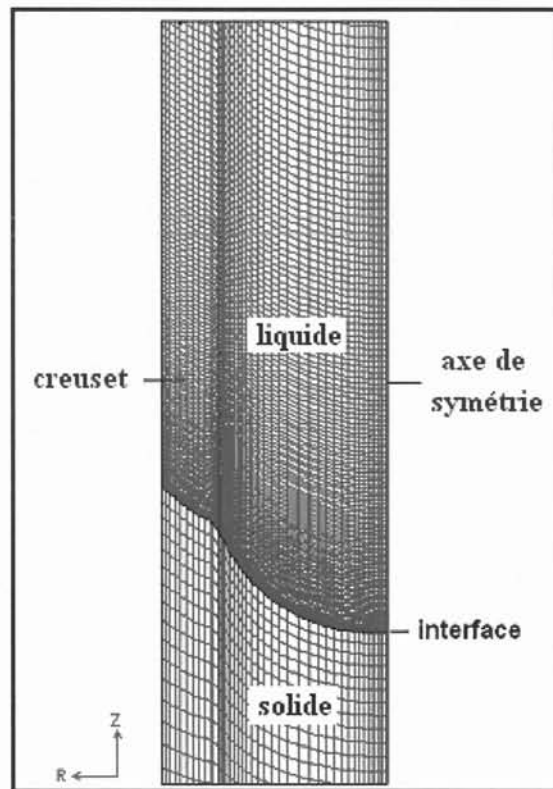


Figure 3.1. Maillage avec 8000 éléments quadrilatéraux.

Module électromagnétique FIDAP

La solidification des alliages concentrés sous champ magnétique alternatif a été étudiée dans les annexes [A5, A6] pour augmenter l'intensité de la convection et pour homogénéiser le soluté dans le liquide près de l'interface.

La modélisation de l'influence d'un champ magnétique alternatif sur la convection thermo-solutale du bain liquide nécessite la résolution des équations couplées de conservation de l'énergie, de la quantité de mouvement, du soluté et l'équation de l'induction :

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u} \nabla T \right) = k \nabla^2 T + Q_{EM} \quad (3.19)$$

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \nabla) \vec{u} \right] = -\nabla p + \mu \nabla^2 \vec{u} + \rho \vec{g} [1 - \beta_T (T - T_0) + \beta_C (C - C_0)] + F_{EM} \quad (3.20)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{u} \nabla C = D \nabla^2 C \quad (3.21)$$

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \nabla \times (\vec{u} \times \vec{B}) + \frac{1}{\mu \sigma} \nabla^2 \vec{B} \quad (3.22)$$

L'équation de l'induction n'étant pas implémentée dans le logiciel FIDAP, nous avons développé un module électromagnétique pour ce code. A l'aide de ce module on peut résoudre l'équation de l'induction, calculer les forces électromagnétiques et la convection induite dans l'échantillon liquide.

Le domaine de la simulation contient l'échantillon, le creuset et la bobine (Fig. 3.2). Pour le calcul de champ magnétique un domaine extérieur de dimensions $6cm \times 16cm$ a été utilisé.

A faibles nombres de Reynolds magnétiques $Re_m = UR\mu\sigma$ on peut négliger le terme de la convection $\vec{u} \times \vec{B}$ dans l'équation de l'induction ($Re_m \approx 10^{-6}$ pour notre problème). De plus, pour une alimentation sinusoïdale de la bobine, le potentiel vecteur harmonique s'écrit :

$$\vec{A}(t) = \vec{A} e^{-i\omega t}$$

ou $\omega = 2\pi f_\omega$ est la pulsation du courant électrique.

Dans ce cas, l'équation de l'induction décomposée en deux équations couplées pour la partie réelle A_r et imaginaire A_i du potentiel vecteur \vec{A} a la forme suivante:

$$\Delta A_r + \mu \sigma \omega A_i + \mu J_B = 0 \quad (3.23)$$

$$\Delta A_i - \mu \sigma \omega A_r = 0 \quad (3.24)$$

J_B est la densité de courant électrique dans la bobine introduite dans le calcul par la relation :

$$J_B = \frac{NI}{d_s H_B} \quad (3.25)$$

ou N est le nombre de spires de la bobine, I l'intensité du courant électrique (valeur crête), d_s le diamètre interne de la spire et H_B la hauteur de la bobine.

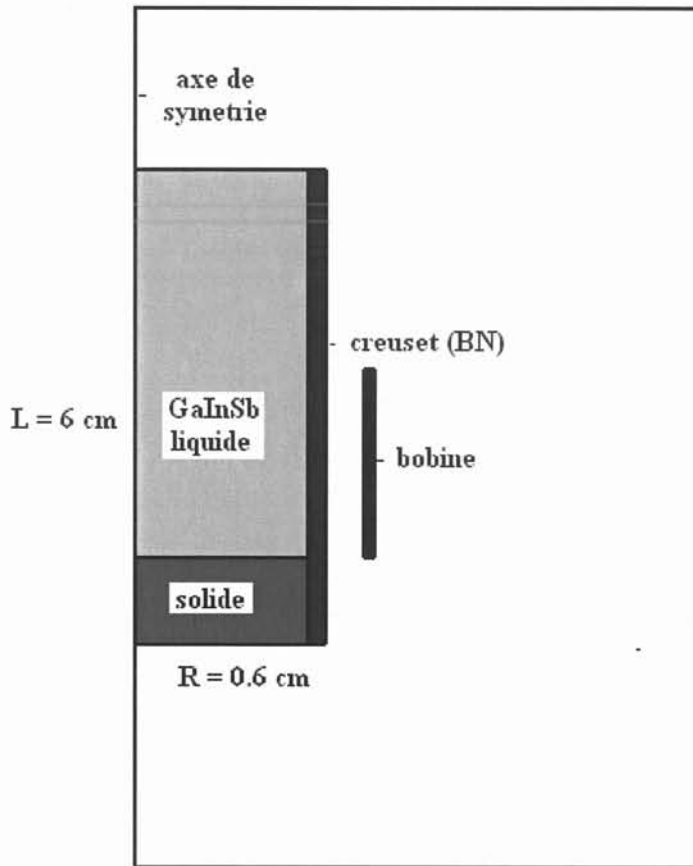


Figure 3.2. Domaine de la simulation.

Les deux équations sont introduites dans le calcul FIDAP comme deux équations d'espèces « SPECIES 2 » et « SPECIES 3 », la première équation « SPECIES 1 » étant l'équation du transport du soluté (éq. 3.21).

La forme générale de l'équation d'espèces est :

$$\rho \left(\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{u} \nabla C \right) = \rho D \nabla^2 C + q_c \quad (3.26)$$

ou q_C est le terme qui décrit la génération d'espèces par une source à l'intérieur du domaine. Le code FIDAP permet d'introduire un paramètre « CAPACITY » qui correspond à la chaleur spécifique c_p de l'équation de la chaleur. Pour l'équivalence des équations (3.22-23) et (3.26), il est nécessaire d'introduire le terme CAPACITY $\rightarrow 0$.

L'adimensionalisation des équations nécessite l'introduction des paramètres FIDAP de la forme suivante :

$$\rho \rightarrow \text{DENSITY} \rightarrow \sqrt{Gr}$$

$$D \rightarrow \text{DIFFUSIVITY} \rightarrow 1/\sqrt{Gr}$$

$$c_p \rightarrow \text{CAPACITY} \rightarrow 0$$

$$q_C \rightarrow \text{SOURCE} \rightarrow R^2 \cdot q_C$$

ou $q_C = \mu\sigma\omega A_i + \mu J_B$ pour l'équation (3.22) et $q_C = -\mu\sigma\omega A_r$ pour l'équation (3.23).

L'interaction entre le courant électrique induit dans l'échantillon liquide \vec{j} et le champ magnétique \vec{B} est décrit par la force Laplace-Lorentz :

$$\vec{F}_{EM} = \vec{j} \times \vec{B} \quad (3.27)$$

ou la densité de courant électrique est donnée par la relation :

$$\vec{j} = \sigma \left(-\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \vec{u} \times \vec{B} \right) \quad (3.28)$$

et l'induction magnétique par l'expression:

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad (3.29)$$

A faibles valeurs de nombre Reynolds magnétique ($Re_m \approx 10^{-6}$) on peut supprimer le terme $\vec{u} \times \vec{B}$ dans la relation (3.28).

On obtient les expressions suivantes pour les composantes radiales et axiales en coordonnées cylindriques :

$$F_r = -\frac{\omega\sigma}{2} \left[A_r \left(\frac{\partial A_i}{\partial r} + \frac{A_i}{r} \right) - A_i \left(\frac{\partial A_r}{\partial r} + \frac{A_r}{r} \right) \right] \quad (3.30)$$

$$F_z = -\frac{\omega\sigma}{2} \left(A_r \frac{\partial A_i}{\partial r} - A_i \frac{\partial A_r}{\partial r} \right) \quad (3.31)$$

La quantité de chaleur dégagée par effet Joule dans la charge est prise en compte dans l'équation (3.19) par la puissance volumique j^2 / σ :

$$Q_{EM} = j^2 / \sigma = \frac{\sigma \omega^2}{2} (A_r^2 + A_i^2) \quad (3.32)$$

Il faut noter qu'il est difficile de modéliser l'influence du brassage électromagnétique sur la convection thermo-solutale. Le calcul en transitoire de l'écoulement du fluide sous champ magnétique a nécessité le changement de paramètres de convergence à plusieurs étapes de la simulation.

Le code commercial aux éléments finis FIDAP est utilisé pour la simulation en transitoire des phénomènes thermiques, hydrodynamiques et le transport du soluté qui interviennent lors de la solidification Bridgman des alliages GaInSb concentrés. Le code permet de prendre en compte la variation des propriétés physiques en fonction de la concentration. Pour la simulation de l'interface solide-liquide qui se déplace et change de la forme au cours de la solidification on a utilisé la méthode du maillage déformable.

La simulation de la solidification sous champ magnétique alternatif a nécessité de développer un module électromagnétique pour le code FIDAP.

Les calculs complexes en régime transitoire nécessitent un maillage structuré et des pas de temps très faibles.

Chapitre 4 : Influence de la convection thermo-solutale sur les ségrégations chimiques

4.1. Alliages dilués

La simulation numérique a été réalisée dans les conditions d'une expérience de solidification en front plan suivant la méthode Bridgman-Stockbarger (four AGHF) d'un alliage $Ga_{0.96}In_{0.04}Sb$ (expérience GM 4%) [1]. Les paramètres qui interviennent dans cette expérience sont donnés dans le Tableau 4.1.

Les propriétés physiques des alliages GaInSb et du creuset en nitrure de bore (BN) utilisées pour la simulation numérique sont données dans l'Annexe B.

Tableau 4.1. Paramètres de l'expérience GM 4%

Paramètre	Symbole	Value
Rayon du cristal	R	$0.006\ m$
Rayon du creuset	R_c	$0.008\ m$
Longueur du creuset	L	$0.215\ m$
Vitesse de tirage	V	$1.1 \cdot 10^{-6}\ m/s$
Gradient thermique axial	G_T	$6000\ K/m$
Température de solidification	T_s	$975\ K$

Les équations de conservation et les conditions aux limites sont présentées dans le paragraphe 3.2. Les résultats de la simulation pour les températures, vitesses (lignes de courant) et concentrations sont présentés dans la Fig. 4.1.

Le champ thermique est caractérisé par des isothermes qui sont courbées au voisinage de l'interface (concaves vues depuis le liquide) et dans la région de passage de la zone adiabatique vers la zone chaude du four (convexes). (voir la Fig. 4.1a)

L'écoulement est caractérisé par deux cellules de convection: l'une localisée au voisinage de l'interface et l'autre, plus allongée, qui résulte des gradient radiaux de température dans la zone

de passage vers la zone chaude (Fig.4.1b). Le maximum de la vitesse convective est localisé sur l'axe de symétrie pour la cellule de convection qui se trouve au voisinage de l'interface $u_{max} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$.

On observe dans la Fig.4.1c que la répartition solutale est influencée par la convection. Le soluté est transporté des parois du creuset vers le centre de l'échantillon. Les lignes iso-concentration sont très déformées à cause de l'écoulement par rapport aux isothermes car le nombre de Schmidt $Sc = 30$ est très supérieur au nombre de Prandtl $Pr = 0.04$.

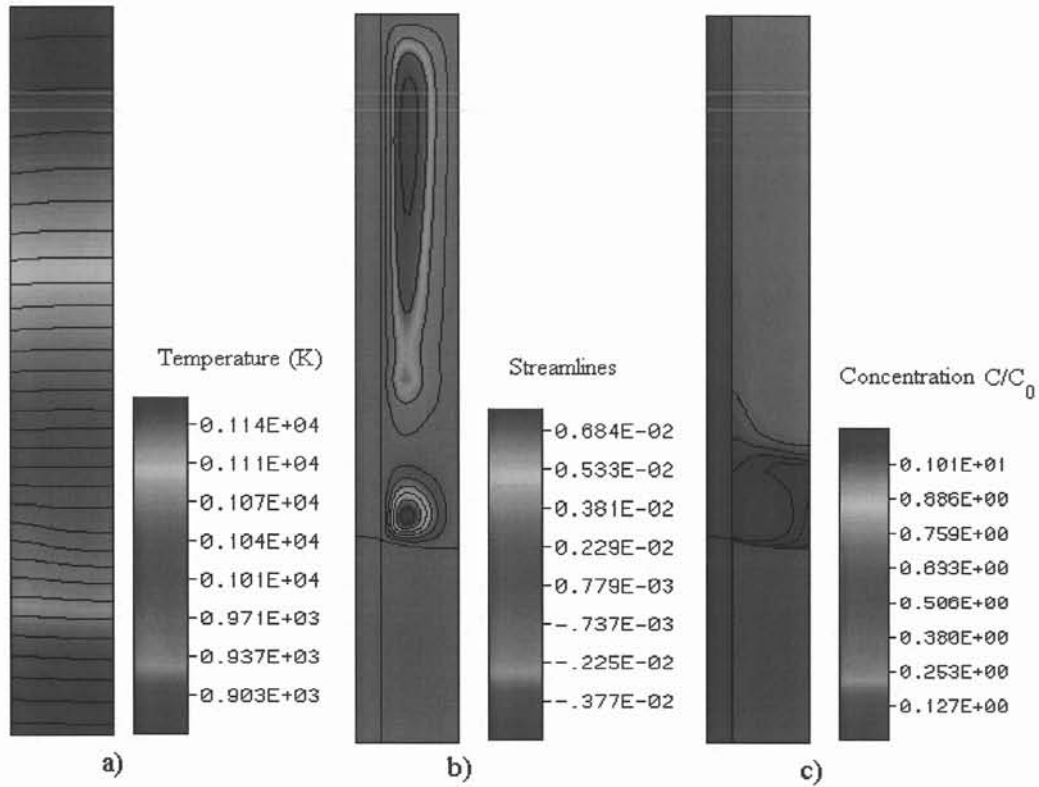


Figure 4.1. Les résultats de la simulation pour l'expérience GM 4% au temps $t = 500\text{s}$:
a) champ thermique; b) lignes de courant ; c) champ de concentration.

Ce résultat correspond à une homogénéisation du liquide par la boucle convective située au voisinage de l'interface. En utilisant la formule proposée par Kaddeche [14] pour le calcul de paramètre convecto-diffusif Δ (équ. 2.13) on obtient la valeur $\Delta = 0.13$ qui correspond à un régime convectif. En effet le profil axial de concentration, expérimental et numérique [A1] suit la loi de Scheil pour un régime convectif ($K_{ef} = 0.22$). Les ségrégations radiales mesurées et calculées sont faibles en accord avec l'estimation de Kaddeche (équ. 2.10) qui conduit à une valeur $\delta C = 0.1$.

En conclusion, la simulation numérique de l'expérience GM 4% montre que la distribution du soluté correspond à un régime convectif caractérisé par des ségrégations axiales et radiales réduites.

4.2. Alliages concentrés

Dans le cas des alliages concentrés, la variation des propriétés physiques en fonction de la concentration a été prise en compte de la manière suivante:

- *Densité*

La densité d'un alliage *GaSb – InSb* concentré dépend de la concentration du soluté *InSb* qui est plus dense que la matrice. La formule de la densité qui intervient dans l'équation de Navier-Stokes (équ. 2.3) s'écrit:

$$\rho = \rho_0 [1 - \beta_T (T - T_0) + \beta_C (C - C_0)]$$

On observe que pour les alliages concentrés, la force volumique de l'équation (3.3) dépend de la distribution du soluté dans le liquide, on va avoir donc un effet solutal sur la convection.

- *Température de solidification*

La température de solidification d'un alliage *GaSb – InSb* dépend de la concentration du soluté dans le liquide à l'interface. A partir du diagramme de phase de l'alliage (Fig.2.6) on peut considérer une variation linéaire de la température de solidification en fonction de la concentration:

$$T_S(C) = T_S^0 - m_L C_I$$

où la pente de la courbe liquidus dépend aussi de la concentration:

$$m_L = 1.3 K \cdot \%^{-1} \quad \text{pour } C_I < 10\%$$

$$m_L = 1.7 K \cdot \%^{-1} \quad \text{pour } C_I > 10\%$$

- *Conductivité thermique*

Les travaux expérimentaux de Jordan [27] et Kudman et al. [28] montrent une variation de la conductivité thermique du solide en fonction de la concentration décrite par une expression linéaire :

$$k_S(C) = k_S^0 - m_k C_S$$

où C_s est la concentration dans le solide, k_s^0 est la conductivité thermique du $GaSb$ et m_k est la pente calculée en utilisant les courbes expérimentales de [27, 28] ($m_k = 0.65 Wm^{-1}K^{-1}\%^{-1}$).

On observe que k_s diminue quand la concentration augmente et la courbure thermique de l'interface et alors plus prononcée, en tenant compte des formules proposées en [4, 5].

Les expériences de solidification Bridgman-Stockbarger (four AGHF) des alliages $Ga_{0.9}In_{0.1}Sb$ (expérience GM 10%) et $Ga_{0.9}In_{0.1}Sb$ (expérience GM 20%) montrent des hétérogénéités de composition et une augmentation de la courbure de l'interface pendant la solidification [1, 29].

Les segregations axiales et radiales augmentent et l'interface devient morphologiquement instable en conformité avec le critère de surfusion constitutionnelle introduit par Tiller et al. [7] :

$$C_l > \frac{DG_T}{m_L(1-K)V_I} \quad (4.1)$$

ou V_I est la vitesse de l'interface.

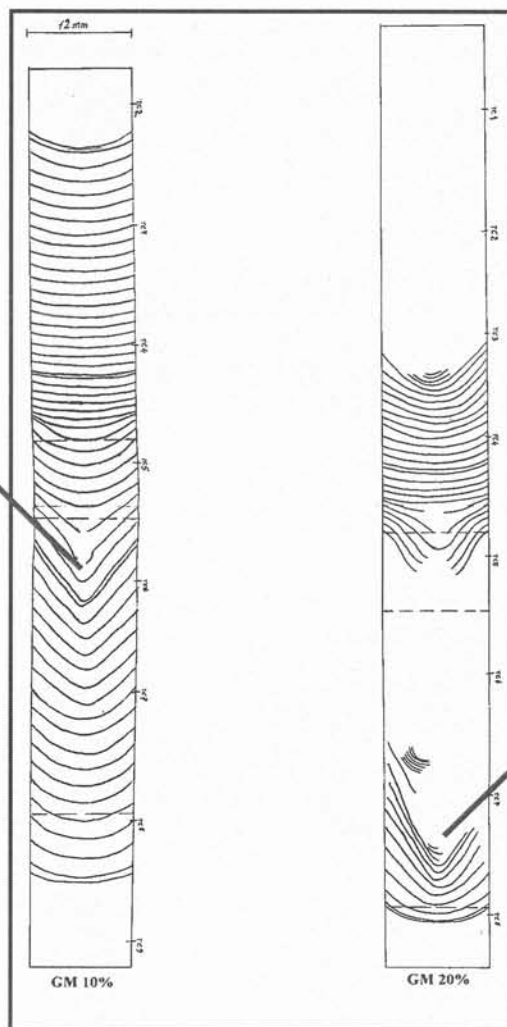
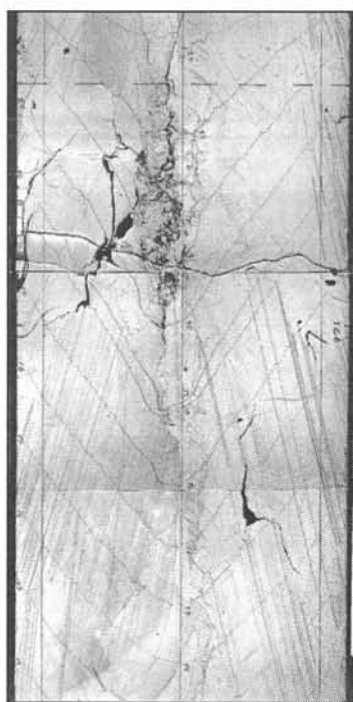
Ce critère montre que l'interface devient morphologiquement instable quand la concentration dans le liquide à l'interface est supérieure à C_l calculée par la relation (4.1).

La figure 3.7 représente les photographies des échantillons sur lesquelles apparaissent les marquages Peltier de l'interface. On observe que l'interface devient morphologiquement instable pour l'échantillon GM 10% solidifié dans le creuset en nitrure bore à environ $z = 35mm$ de longueur solidifiée. Pour l'échantillon GM 20%, la courbure de l'interface commence à croître brusquement et la solidification est déstabilisée à $z = 8mm$ de longueur solidifiée.

Ces phénomènes ont été étudiés en utilisant la simulation numérique en transitoire de la solidification [A2, A3]. La simulation numérique montre l'amortissement de la convection thermique, causée par le soluté rejeté à l'interface.

Au début de la solidification, une boucle convective d'origine thermique apparaît au voisinage de l'interface à cause des gradients thermiques radiaux dans cette région (Figures 4.3a et 4.4a). La vitesse maximale est: $u_{max} = 1.2 \cdot 10^{-3} m/s$ pour l'échantillon GM10% et $u_{max} = 1.6 \cdot 10^{-3} m/s$ pour l'échantillon GM 20%. L'écoulement est fort et assure l'homogénéisation du soluté dans la région de l'interface. Les ségrégations radiales correspondant à un régime convectif sont très faibles.

Expérience GM 10%



Expérience GM 20%

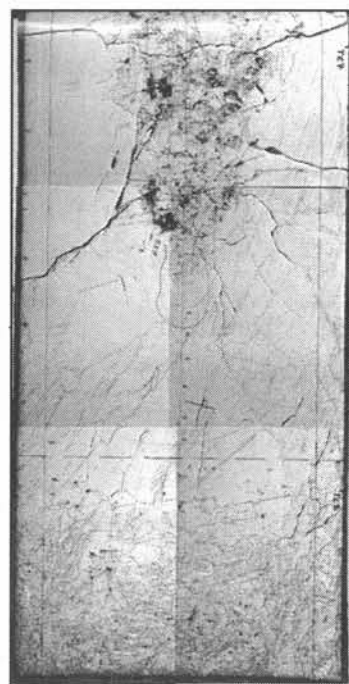


Figure 4.2 Photographies des échantillons GM 10% et GM 20%.

Au cours de la solidification le soluté *InSb* rejeté à l'interface, qui est plus dense que la matrice *GaSb*, a une action stabilisante sur l'écoulement d'origine thermique du fluide. L'amortissement devient effectif après un transitoire initial qui dépend de la concentration initiale du soluté dans le liquide: $t = 2.6h$ pour l'échantillon GM 10% ($u_{max} = 3 \cdot 10^{-4} m/s$) et $t = 1.5h$ pour l'échantillon GM 20% ($u_{max} = 10^{-3} m/s$). (voir les Figures 4.3b et 4.4b)

Dans le cas de l'échantillon GM 20%, une faible cellule convective reste localisée à l'interface au voisinage des parois du creuset. On peut expliquer ce phénomène par le fait que pendant la solidification de l'échantillon GM 20%, la courbure de l'interface augmente plus que pour l'échantillon GM 10% (voir les résultats expérimentaux [1] et numériques [A3]). En conséquence l'angle entre la normale à l'interface \vec{n} et la direction de la vitesse \vec{V} augmente vers les parois du creuset et la quantité du soluté rejeté diminue (voir l'équation 3.11). L'effet d'amortissement solutal est plus faible vers les parois de creuset pour l'échantillon GM 20% et un écoulement reste localisé dans cette région.

A cause de l'amortissement solutal, on observe une transition vers un régime diffusif dans le liquide. Par conséquent, les ségrégations radiales augmentent et l'interface devient plus courbée à cause de la variation de température de solidification en fonction de la concentration (effet « liquidus ») [A3].

Une formule analytique qui décrit le surcreusement de la flèche de l'interface à cause de l'effet solutal et qui peut prévoir la déstabilisation morphologique de l'interface en accord avec le critère de surfusion constitutionnelle [7] a été proposée dans la Ref. [A3]:

$$f = \frac{f_T}{1 - \frac{m_L(1-K)}{DG_T} V_I C_I}$$

où V_I est la vitesse de l'interface.

L'évolution de la flèche de l'interface f est liée à la variation de concentration dans le liquide à l'interface C_I . La déstabilisation morphologique de l'interface correspond à $f \rightarrow \infty$, ce qui nous permet de proposer une condition équivalente au critère de surfusion constitutionnelle proposée par Tiller et al [7]:

$$C_I = \frac{DG_T}{m_L(1-K)V_I}.$$

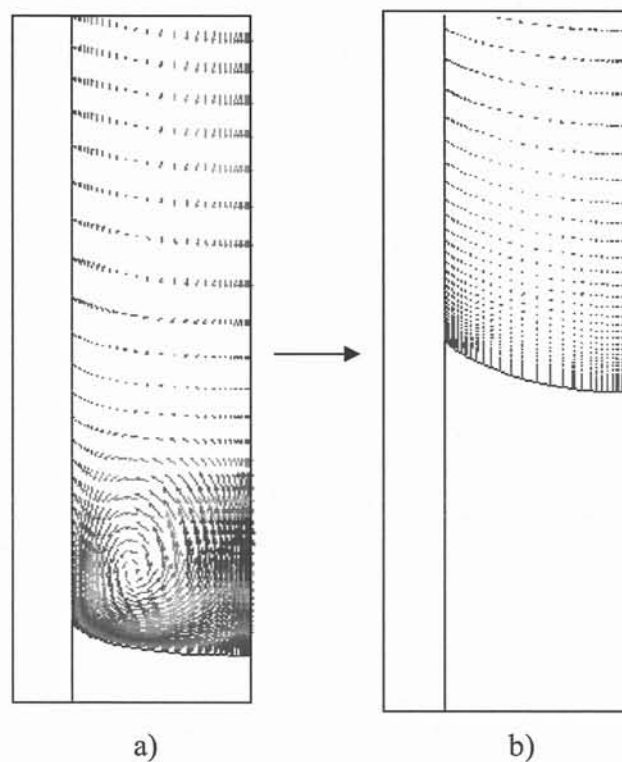


Figure 4.3. Evolution du champ de vitesses dans l'échantillon GM 10% : a) $t = 0h$; b) $t = 2.6h$.

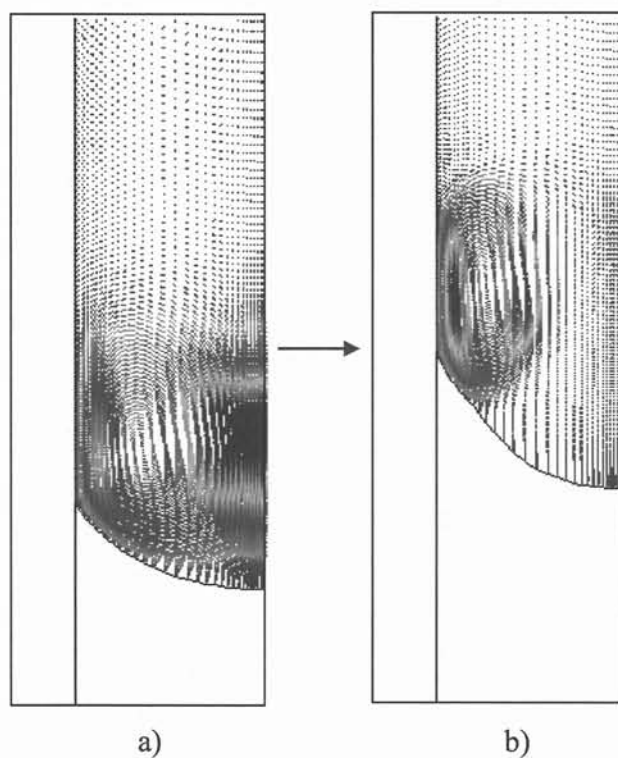


Figure 4.4. Evolution du champ de vitesses dans l'échantillon GM 20% : a) $t = 0h$; b) $t = 1.5h$.

La simulation numérique des expériences GM 10% et GM 20% montre une augmentation importante des ségrégations axiales et radiales après qu'un régime diffusif est établi dans le bain liquide. Toutefois les résultats numériques ne sont en accord avec les données expérimentales que si une variation importante du coefficient de diffusion en fonction de la concentration est prise en compte pour la modélisation. Il faut considérer que le coefficient de diffusion diminue quand la concentration augmente, contrairement aux résultats expérimentaux de G. Müller-Vogt et al. [30] qui trouvent une valeur $D = 1.2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour les alliages dilués et $D = 2.1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour les alliages $C = 50\% \text{ InSb}$.

En comparant les résultats numériques et expérimentaux pour la distribution axiale du soluté dans quatre échantillons ($C_0 = 4\%, 10\%, 15\%$ et 20%) nous trouvons une dépendance linéaire :

$$D = D_0 - m_D C_L \quad \text{pour } C_L < 50\% \quad (4.2)$$

ou $D_0 = 1.2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ est le coefficient de diffusion pour les alliages dilués et la pente calculée est $m_D = 0.03 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \%^{-1}$ [A3].

Une recherche bibliographique a montré une variation identique du coefficient de diffusion pour un alliage SnPb [31], sans offrir une explication pour ce phénomène.

A partir d'un calcul analytique, quelques formules qui décrivent le transitoire vers un régime diffusif causé par l'effet solutal ont été proposées dans [A2]. L'effet d'amortissement solutal devient effectif quand les termes thermique $\beta_T \Delta T$ et solutal $\beta_C \Delta C$ de la force volumique dans l'équation de Navier-Stokes sont équivalents :

$$\beta_T \Delta T = \beta_C \Delta C \quad (4.3)$$

ou $\Delta T = f \cdot G_L$ est la différence de température à l'interface et ΔC est la variation radiale de concentration le long de l'interface.

La formule de calcul pour ΔC dépend de l'état initial dans le bain liquide:

- éq. (2.8) pour un régime diffusif
- éq. (2.10) pour un régime convecto-diffusif
- éq. (2.19) pour un régime convectif.

La simulation numérique des expériences GM montre un régime convectif au début de la solidification. Par conséquent, le transitoire vers un régime diffusif est décrit par l'expression suivante [A2] :

$$V^{cr} = \frac{\beta_T f G_L D}{1.1 \beta_C (1-K) R Gr^{-1/9} Sc^{-2/9} C_I} \quad (4.4)$$

ou V^{cr} est la vitesse critique de l'interface pour laquelle l'amortissement de la convection devient effectif.

C_I est la concentration dans le liquide à l'interface qui suit la loi de Scheil :

$$C_I = C_0 \left(1 - \frac{z}{L}\right)^{K-1} \quad (4.5)$$

On observe que à la même vitesse de l'interface, le transitoire initial dépend de la concentration initiale du soluté C_0 et devient plus rapide pour un alliage plus concentré. Ce résultat est en accord avec les expériences et la simulation numérique, qui montre un transitoire plus court ($t = 1.5h$) pour l'échantillon GM 20% par rapport au échantillon GM 10% ($t = 2.6h$). (voir Figs. 4.3 et 4.4)

Pour éviter l'amortissement de l'écoulement la vitesse de tirage doit être plus faible que la vitesse critique au cours de la solidification:

$$V < V^{cr}$$

Dans ce cas, le régime convectif est maintenu pendant la solidification et génère de faibles ségrégations axiales et radiales dans l'échantillon.

Les résultats numériques concernant l'effet solutal sur la répartition solutale permettent l'optimisation des expériences de solidification pour obtenir des alliages concentrés plus homogènes de point de vue chimique. Deux méthodes sont proposées pour améliorer la qualité des cristaux :

- a) La croissance Bridgman sous champ magnétique alternatif [A5, A6]
- b) La croissance Bridgman à vitesses de tirage faibles et variables [32] .

4.3 Solidification Bridgman sous champ magnétique alternatif

L'emploi d'un champ magnétique pour augmenter l'intensité de la convection et donc éviter l'effet d'amortissement solutal a été étudié dans [A5, A6]. Le champ magnétique est créé par une bobine d'induction située autour du creuset. La simulation numérique a été utilisée pour le calcul des paramètres du champ magnétique et pour l'optimisation des dimensions de la bobine ainsi que sa position par rapport à l'interface. Dans une première étape, le problème électromagnétique a été résolu en utilisant le module Induction 2D écrit pour le code FLUENT et les résultats calculés pour les forces de Lorentz ont été introduits dans les fichiers FIDAP pour le calcul de la solidification des alliages concentrés [A5].

Une optimisation des paramètres du champ magnétique (l'induction B et la fréquence f_ω) a été effectuée en utilisant les estimations analytiques et la simulation numérique. On trouve un brassage optimal pour la fréquence $f_\omega = 5000\text{Hz}$ qui correspond à un paramètre d'écran $R_\omega = 2$ ($R_\omega = \mu\sigma\omega R^2$). Cette valeur est beaucoup plus faible que la valeur $R_\omega = 40$ trouvée expérimentalement [33] pour un échantillon en mercure ($R = 10\text{cm}$). Les calculs ultérieurs effectués avec le code CrysVUn montrent que la valeur de paramètre R_ω pour laquelle on obtient un brassage optimal dans l'échantillon liquide dépend du rayon de l'échantillon [34]. L'optimisation de la fréquence effectuée avec les codes Fluent [A5] comme avec le code FIDAP [A6] donne le même résultat qu'elle soit.

En variant l'induction du champ magnétique pour une même valeur de la fréquence $f_\omega = 5000\text{Hz}$ on observe que pour des valeurs faibles du champ, le brassage est insuffisant pour homogénéiser le liquide près de l'interface. Pour des valeurs très fortes de l'induction, la convection est intense et déforme les isothermes en augmentant la courbure de l'interface. Les paramètres optimaux du champ magnétique sont $B = 3 - 4\text{mT}$ et $f_\omega = 5000\text{Hz}$ pour un alliage $Ga_{0.8}In_{0.2}Sb$ ($R = 0.6\text{cm}$) solidifié à une vitesse de tirage $V = 1\mu\text{m/s}$.

La résolution des équations couplées en utilisant deux codes, FLUENT (problème électromagnétique) et FIDAP (problème thermo-hydrodynamique et transport du soluté) est approximatif, parce que l'effet du champ magnétique dépend de la géométrie exacte du liquide et donc de l'interface. Pour la résolution correcte de ce problème complexe, il a été nécessaire de

développer un module électromagnétique pour le code FIDAP [A6]. En utilisant ce module, la résolution simultanée des équations couplées en mode transitoire a été possible.

La simulation a été effectuée pour le four Bridgman 2000 qui a été modifié en introduisant une bobine à l'intérieur du résistor conique (voir Fig.4.5). Le calcul numérique a permis de réaliser une optimisation des dimensions de la bobine ainsi que sa position par rapport à l'interface. Les résultats de la simulation montrent que la position de la bobine peut influencer la convection induite par le champ magnétique. Pour que le soluté soit bien homogénéisé à l'interface, il faut qu'au début de la solidification la position de l'interface soit à l'extrémité basse de la bobine.

Même dans ce cas, l'amortissement solutal intervient après quelques millimètres de longueur solidifiée et les ségrégations axiales et radiales augmentent. Pour éviter l'amortissement solutal tout au long de la solidification, nous avons proposé d'augmenter progressivement l'intensité du champ magnétique de $1mT$ tous les $5mm$ solidifiés. Dans ce cas, les ségrégations axiales, radiales et la flèche de l'interface sont réduites par rapport aux alliages solidifiés en absence de champ magnétique

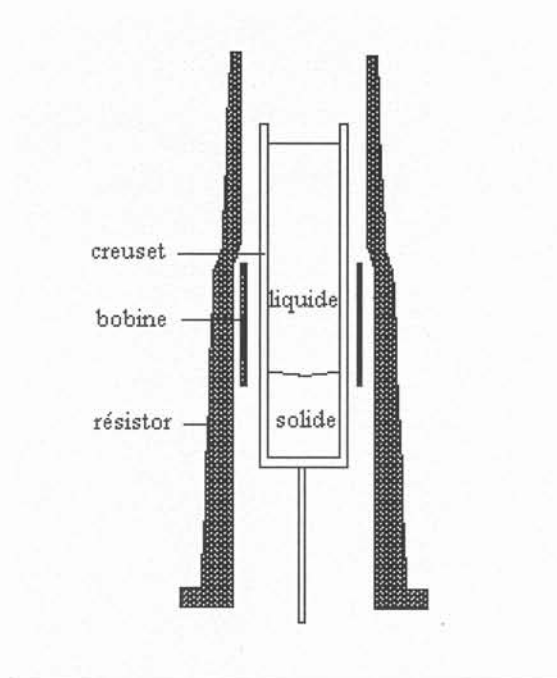


Figure 4.5. Four Bridgman 2000 avec une bobine d'induction.

4.4 Modélisation des expériences de solidification Bridgman en microgravité

En utilisant le modèle numérique développé pour la solidification Bridgman d'alliages *GaInSb* concentrés au niveau terrestre, nous avons étudié l'effet solutal pour la solidification dans un environnement microgravitationnel. L'étude a été effectuée pour une configuration Bridgman horizontale pour des accélérations gravitationnelles entre 10^{-5} et $10^{-6}g_0$ [A2]. On observe un effet solutal inverse par rapport aux expériences en configuration Bridgman vertical. Dans ce cas l'intensité convective augmente mais l'effet est très faible et en général on peut le négliger.

La simulation numérique a été aussi utilisée pour expliquer le profil axial de concentration de type Scheil mesuré le long d'un échantillon *GaInSb* concentré solidifié en conditions de microgravité pendant la mission STS 78/LMS [A4]. L'effet des fluctuations de gravité résiduelle (« g-jitter ») sur la convection et les ségrégations chimiques a été premièrement analysé. Les résultats numériques montrent que l'intensité de la convection augmente 30 fois quand le niveau de la gravité varie entre $g(10^{-6}g_0, 10^{-4}Hz)$ et $g(10^{-2}g_0, 10Hz)$. On observe un faible effet des accélérations périodiques sur la distribution du soluté pour des fréquences en dessous du $10^{-2}Hz$. Pour des fréquences plus élevées, la distribution axiale et radiale du soluté n'est pas influencée.

La simulation numérique montre que l'augmentation brutale des fluctuations de gravité observée 90 min après le début de la solidification, peut produire une augmentation de l'intensité de la convection dans le liquide et peut provoquer la déstabilisation morphologique de l'interface solide-liquide [A4]. Ces conclusions sont en accord avec les observations faites sur l'échantillon après l'attaque chimique et aussi sur le profil longitudinal de concentration mesuré dans le cristal. Après l'homogénéisation du bain liquide, la solidification contrôlée recommence avec un profil axial décrit par la loi de Scheil.

En conclusion, les résultats numériques en accord avec les résultats expérimentaux montrent un profil axial de type Scheil $K_{ef} = 0.22$ pour la distribution du soluté le long d'échantillon solidifié pendant la mission STS 78/LMS.

L'influence de la convection thermo-solutale sur les ségrégations chimiques a été étudiée par la simulation numérique des expériences de solidification directionnelle des alliages GaInSb dilués et concentrés (expériences GM4%, 10% et 20%).

Dans le cas d'alliages dilués (GM4%) on trouve un régime de transport solutal de type convectif caractérisé par des ségrégations axiales (profil Scheil) et radiales réduites dans l'échantillon solidifié.

Dans le cas d'alliages concentrés (GM 10% et GM 20%) un fort effet d'amortissement solutal de la convection thermique est trouvé par la simulation numérique. L'amortissement devient effectif après un transitoire initial qui dépend de la concentration initiale dans le liquide et de la vitesse de croissance. Les résultats numériques, en accord avec les mesures expérimentales, montrent une augmentation brutale des ségrégations chimiques et de la courbure de l'interface après l'amortissement de l'écoulement au voisinage de l'interface. Les formules analytiques proposées pour la description de cet effet permettent de calculer une vitesse critique en dessous de laquelle l'amortissement de la convection peut être évité.

Par conséquence, deux méthodes de croissance Bridgman ont été proposées dans ce chapitre, afin d'éviter l'amortissement solutal et d'améliorer la qualité des cristaux GaInSb concentrés : la croissance à vitesses faibles et la solidification sous champ magnétique alternatif. Les calculs numériques ont permis l'optimisation des expériences.

La modélisation d'une expérience de solidification Bridgman d'un alliage GaInSb concentré en microgravité a permis d'expliquer le profil axial de concentration de type Scheil mesuré le long de l'échantillon. La déstabilisation morphologique de l'interface, observée expérimentalement peu après le début de la solidification a été pour la première fois numériquement expliqué dans le cadre de cet étude, comme un effet généré par l'augmentation de l'intensité convective causé par la variation brutale des fluctuations de gravité.

Chapitre 5 : Croissance cristalline des alliages concentrés à vitesses de tirage faibles

5.1. Croissance cristalline Bridgman à vitesses de tirage faibles

Les formules analytiques proposées pour la description quantitative de l'amortissement solutal de la convection permettent de trouver une vitesse optimale de tirage en fonction de la concentration initiale du soluté dans le bain liquide. Dans l'expression (4.4), la vitesse critique V^{cr} dépend de la concentration dans le liquide à l'interface C_I . Pour un régime convectif C_I suit la loi de Scheil et augmente de C_0 à C_0/K pendant la solidification. La valeur C_0/K correspond à une fraction solidifiée $f_s \cong 0.9$. Par conséquent, pour éviter l'amortissement solutal jusqu'à la fin de la solidification, la vitesse de tirage critique doit être calculée en utilisant $C_I = C_0/K$ dans l'expression (4.4) :

$$V^{cr} = \frac{\beta_T f G_L D K}{1.1 \beta_c (1-K) R Gr^{-1/9} Sc^{-2/9} C_0} \quad (5.1)$$

Si on désire par exemple éviter l'amortissement de la convection pour 70% de la longueur d'échantillon solidifiée on remplace C_I par $C_I = C_0(1-0.7)^{K-1}$ dans l'expression (4.4).

Dans la Fig. 5.1, la vitesse critique est représentée en fonction de la concentration initiale C_0 pour $C_I = C_0/K$. Pour des vitesses de tirage plus faibles que la vitesse critique $V < V^{cr}$, la distribution solutale caractéristique pour un régime convectif est plus homogène par rapport au régime diffusif. Les résultats théoriques présentés dans la Fig. 5.1 sont en accord avec les résultats expérimentaux de Dutta [35] qui observe la même variation V^{cr} en fonction de C_0 pour la croissance Bridgman des alliages *GaInSb*. Dans la Fig. 5.2, la vitesse critique de l'équation (5.1) est comparée avec la vitesse critique qui résulte de critère de surfusion constitutionnelle (eq. 4.1) :

$$V^s > \frac{D G_T K}{m_L (1-K) C_0} \quad (5.2)$$

On observe que pour éviter l'effet solutal il est nécessaire d'avoir des vitesses de tirage plus faibles que les valeurs données par l'équation (5.2). La dépendance $D(C)$ pour la diffusivité chimique (voir l'expression 4.2) a été prise en compte dans les deux équations (5.1) et (5.2).

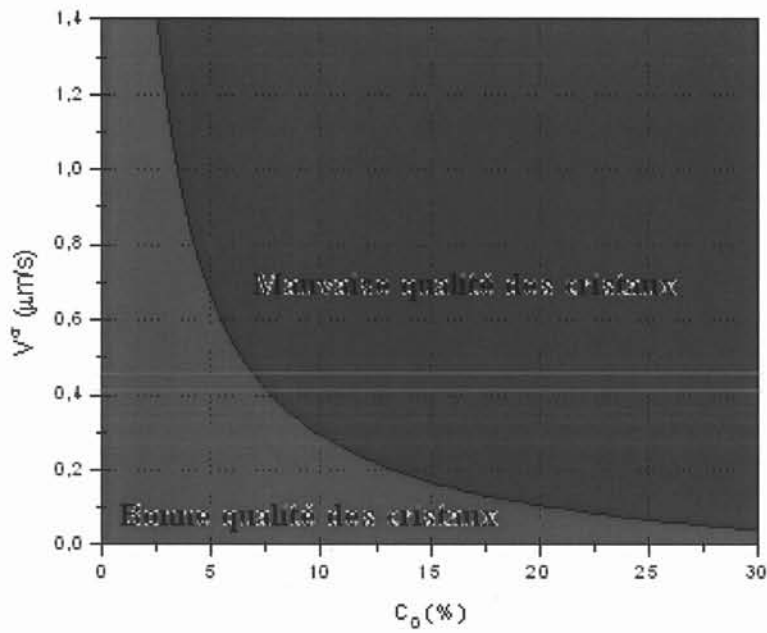


Figure 5.1. Vitesse critique en fonction de la concentration initiale pour $C_l = C_0 / K$.

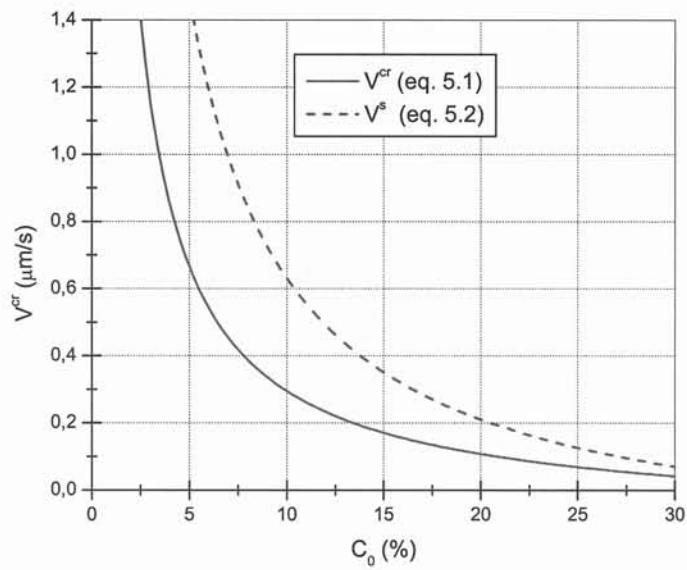


Figure 5.2. Comparaison des vitesses critiques calculées par les relations (5.1) et (5.2).

Résultats expérimentaux et numériques

Afin de valider les prédictions théoriques des paragraphes précédents nous avons effectué des expériences de solidification à vitesses faibles et la modélisation de ces expériences.

L'expérience de solidification d'un échantillon $Ga_{0.85}In_{0.15}Sb$ (voir la Fig. 5.3) a été effectuée en utilisant le four Bridgman 2000 (voir la Fig.2.2). Les paramètres qui interviennent dans cette expérience sont donnés dans le Tableau 5.1.

Tableau 5.1 Paramètres expérimentaux de l'expérience à faible vitesse.

Paramètre	Symbole	Value
Rayon du cristal	R	0.0055 m
Rayon du creuset	R_c	0.0075 m
Longueur d'échantillon	L	0.05 m
Vitesse de tirage	V	$0.4 \cdot 10^{-6}\text{ m/s}$
Gradient thermique axial	G_T	5000 K/m
Température de solidification	T_s	960 K

La vitesse de tirage calculée par l'expression (4.4) afin d'éviter l'amortissement solutal pour 70% de longueur de l'échantillon solidifié est $V = 0.4\mu\text{m/s}$.



Figure 5.3. Cristal de $Ga_{0.85}In_{0.15}Sb$ obtenu à une vitesse de tirage $V = 0.4\mu\text{m/s}$.

La simulation numérique montre un effet solutal plus faible dans le cas de l'alliage $Ga_{0.85}In_{0.15}Sb$ solidifié à $V = 0.4 \mu m/s$ par rapport au alliage $Ga_{0.8}In_{0.2}Sb$ solidifié à $V = 1.1 \mu m/s$ (voir la Fig.5.4). La vitesse convective maximale au moment $t = 8000s$ est $u_{\max} = 0.8 \cdot 10^{-3} m/s$ pour l'échantillon $Ga_{0.85}In_{0.15}Sb$ et $u_{\max} = 4 \cdot 10^{-5} m/s$ pour l'échantillon $Ga_{0.8}In_{0.2}Sb$. On observe donc un régime convectif dans le cas de l'échantillon $Ga_{0.85}In_{0.15}Sb$ pour environ 70% de la solidification.

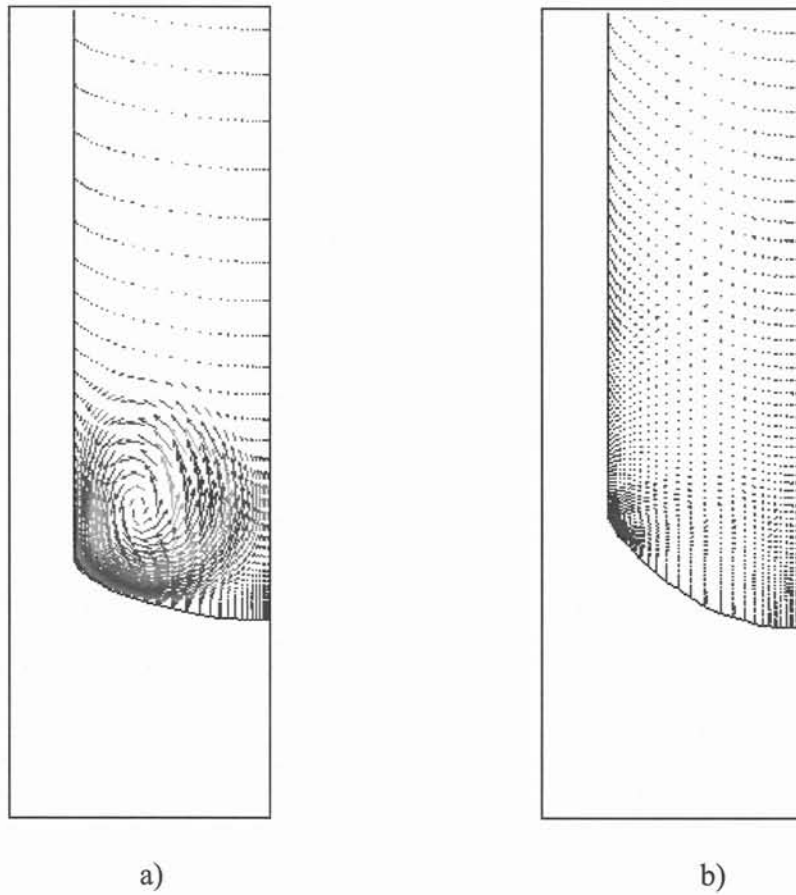


Figure 5.4. Champ de vitesses dans l'échantillon au moment $t = 8000s$:

a) $Ga_{0.85}In_{0.15}Sb$ solidifié à $V = 0.4 \mu m/s$ ($u_{\max} = 0.8 \cdot 10^{-3} m/s$); b) $Ga_{0.8}In_{0.2}Sb$ solidifié à $V = 1.1 \mu m/s$ ($u_{\max} = 4 \cdot 10^{-5} m/s$).

Les profils axiaux de concentration en In pour les échantillons $Ga_{0.85}In_{0.15}Sb$ et $Ga_{0.8}In_{0.2}Sb$ sont représentés dans la Fig. 5.5. Les résultats numériques et expérimentaux (mesurés par la technique PIXE [3]) pour l'échantillon $Ga_{0.85}In_{0.15}Sb$ sont en accord et montrent un profil de Scheil avec $K_{eff} = 0.22$ caractéristique d'un régime convectif. Cet échantillon est axialement plus homogène que l'échantillon $Ga_{0.8}In_{0.2}Sb$ où la concentration en In augmente brusquement après quelques millimètres.

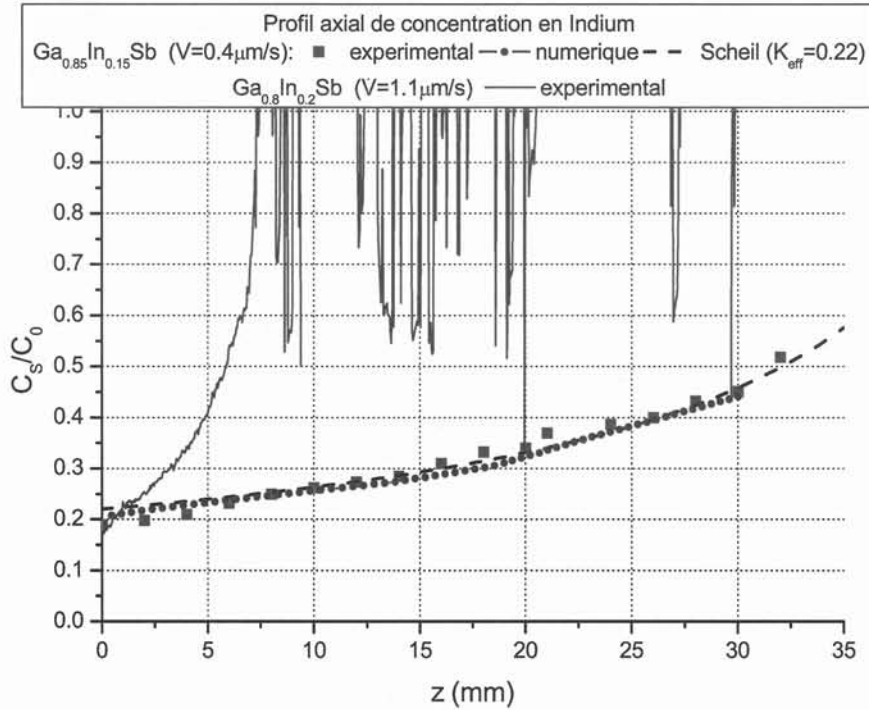


Figure 5.5. Profil axial de concentration pour les échantillons : $Ga_{0.85}In_{0.15}Sb$ (expérimental, numérique et loi de Scheil) et $Ga_{0.8}In_{0.2}Sb$ (expérimental).

Les ségrégations radiales sont représentées dans la Fig. 5.6. On observe des variations de concentration radiales faibles pour l'échantillon $Ga_{0.85}In_{0.15}Sb$ ($\delta C_{max} = 0.2$) par rapport à l'échantillon $Ga_{0.8}In_{0.2}Sb$ ($\delta C_{max} = 1.0$). Les résultats expérimentaux obtenus pour cet échantillon sont comparés avec les prédictions de Kaddeche et al. [14] pour un régime convectif :

$$\delta C = 1.1(1 - K)Pe_c Gr^{-1/9} Sc^{-2/9} \quad (5.3)$$

ou la variation de coefficient de diffusion en fonction de la concentration a été prise en compte.

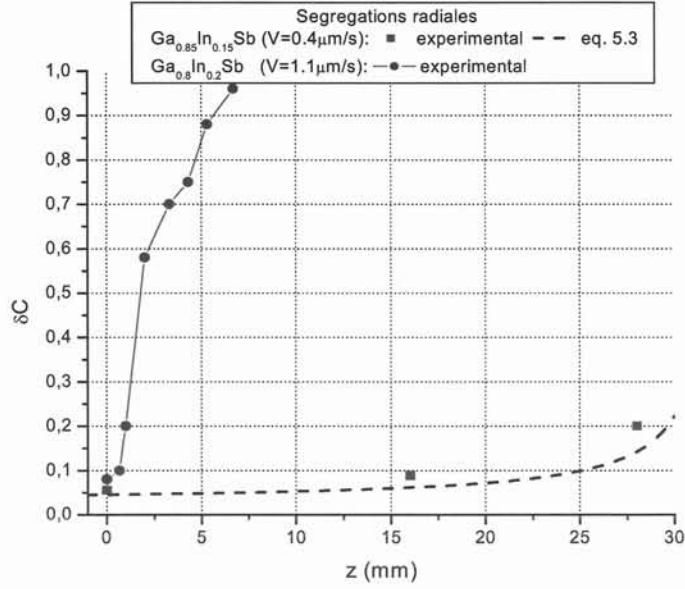


Figure 5.6. Ségrégations radiales en fonction de la coordonnée axiale pour les échantillons: $Ga_{0.85}In_{0.15}Sb$ (expérimental et équation 5.3) et $Ga_{0.8}In_{0.2}Sb$ (expérimental).

En accord avec ces résultats on peut prédire des courbures faibles de l'interface pour l'échantillon $Ga_{0.85}In_{0.15}Sb$. En effet, la flèche de l'interface pour la solidification des alliages concentrés est donnée par la relation suivante [A3]:

$$f = f_T + f_C \quad (5.4)$$

ou f_T est la flèche thermique et f_C est le surcreusement de l'interface à cause de l'effet solutal (voir la Fig. 5.7).

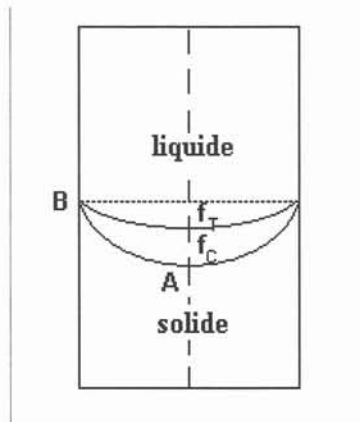


Figure 5.7. Flèche thermique (f_T) et flèche solutale (f_C).

f_c dépend de la variation de température de solidification à l'interface (voir l'équation 3.9) :

$$f_c = \frac{T_A - T_B}{G_T} = \frac{m_L (C_A - C_B)}{G_T} \quad (5.5)$$

ou C_A et C_B sont respectivement les concentrations dans le liquide à l'interface au milieu et au bord d'échantillon. En utilisant pour $\Delta C = C_A - C_B$ l'expression $\Delta C = \delta C \cdot C_I$, ou δC est donnée par l'expression (5.3), on obtient finalement :

$$f = f_T + 1.1 \cdot \frac{m_L}{G_T} (1 - K) Pe Gr^{-1/9} Sc^{-2/9} C_0 \left(1 - \frac{z}{L}\right)^{K-1} \quad (5.6)$$

L'évolution de la flèche de l'interface en fonction de la coordonnée axiale z pour l'échantillon $Ga_{0.85}In_{0.15}Sb$ (eq. 5.6) et $Ga_{0.8}In_{0.2}Sb$ (valeurs expérimentales) est donnée dans la Fig.5.8. La courbure de l'interface est faible pour l'échantillon $Ga_{0.85}In_{0.15}Sb$.

L'analyse métallographique de cet échantillon montre une déstabilisation morphologique de l'interface après 4cm de longueur solidifiée, par rapport à l'échantillon $Ga_{0.8}In_{0.2}Sb$ ou la déstabilisation de l'interface intervient après 8mm de distance solidifié.

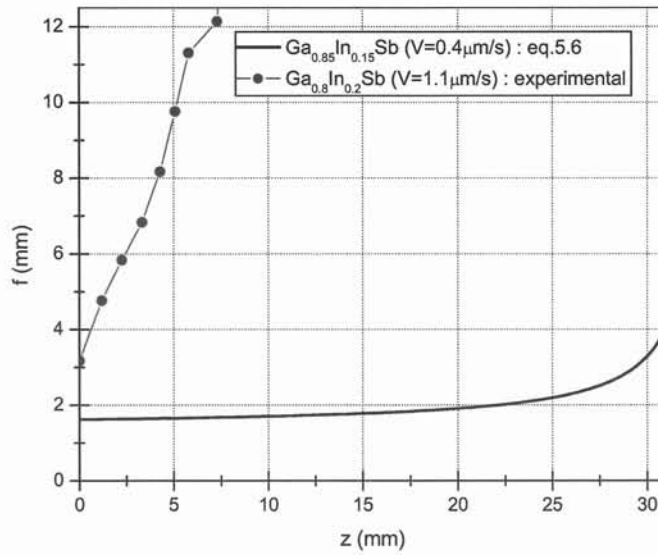


Figure 5.8. Flèche de l'interface en fonction de la coordonnée axiale pour les échantillons : $Ga_{0.85}In_{0.15}Sb$ (équation 5.6) et $Ga_{0.8}In_{0.2}Sb$ (expérimental).

5.2. Croissance cristalline Bridgman à vitesses de tirage variables

La diagramme $V^{cr}(C_0)$ de la Fig.5.1 montre qu'il est nécessaire d'utiliser des vitesses très faibles pour la croissance des alliages 10 – 20% concentrés en *In*. Par conséquent le temps nécessaire pour la solidification des échantillons est très long. Pour réduire le temps de solidification, nous avons proposé une méthode de croissance Bridgman à vitesse variable [32].

En utilisant l'expression (4.4) on trouve que pour éviter l'amortissement solutal, le produit $V \cdot C_I$ doit être inférieur ou égal à une valeur critique:

$$(V \cdot C_I)^{cr} = \frac{\beta_T f G_L D}{1.1 \beta_C (1-K) R Gr^{-1/9} Sc^{-2/9}} \quad (5.7)$$

Pour maintenir cette quantité à une valeur constante $V_0 C_0$ au cours de la solidification, il est nécessaire d'utiliser une vitesse de tirage variable $V(t)$.

$V(t)$ est la solution de l'équation suivante :

$$V(t) \cdot C_I = V_0 \cdot C_0 \quad (5.8)$$

ou V_0 est la vitesse de tirage au début de la solidification ($t = 0$) calculée en utilisant l'expression (4.4) pour $C_I = C_0$.

Puisque on reste en régime convectif, la concentration C_I à l'interface suit la loi de Scheil :

$$C_I(t) = C_0 \left(1 - \frac{V \cdot t}{L}\right)^{K-1} \quad (5.9)$$

où la longueur solidifié z est remplacé par $V \cdot t$.

En utilisant l'expression (5.9), l'équation (5.8) devient :

$$V(t) = V_0 \left(1 - \frac{V(t) \cdot t}{L}\right)^{1-K} \quad (5.10)$$

Pour simplifier cette équation, on peut considérer $1 - K \cong 1$ pour des valeurs faibles du coefficient de partage K . Dans ce cas, la solution de l'équation (5.10) est:

$$V(t) = \frac{V_0 \cdot L}{L + V_0 t} \quad (5.11)$$

Ainsi, on peut commencer le tirage à une vitesse relativement grande V_0 qui est diminuée progressivement pendant la solidification en suivant l'expression (5.11).

D'autre part, la quantité VC_I étant constante, le flux de masse rejeté à l'interface reste constant au cours de la solidification en accord avec l'équation (3.11). Par conséquent la distribution axiale de soluté sera plus homogène dans l'échantillon solidifié.

En effet les résultats numériques présentés dans la Fig. 5.9 pour les profils axiaux de concentration dans les échantillons $Ga_{0.85}In_{0.15}Sb$ solidifiés à vitesse variable $V_0 = 0.8 \mu m/s$ et à la vitesse constante $V = 0.4 \mu m/s$ montrent une distribution axiale plus homogène pour le tirage à vitesse variable. Les ségrégations radiales calculées montrent une valeur maximale $\delta C_{max} = 0.2$ et la courbure de l'interface est faible $f_{max} = 2mm$.

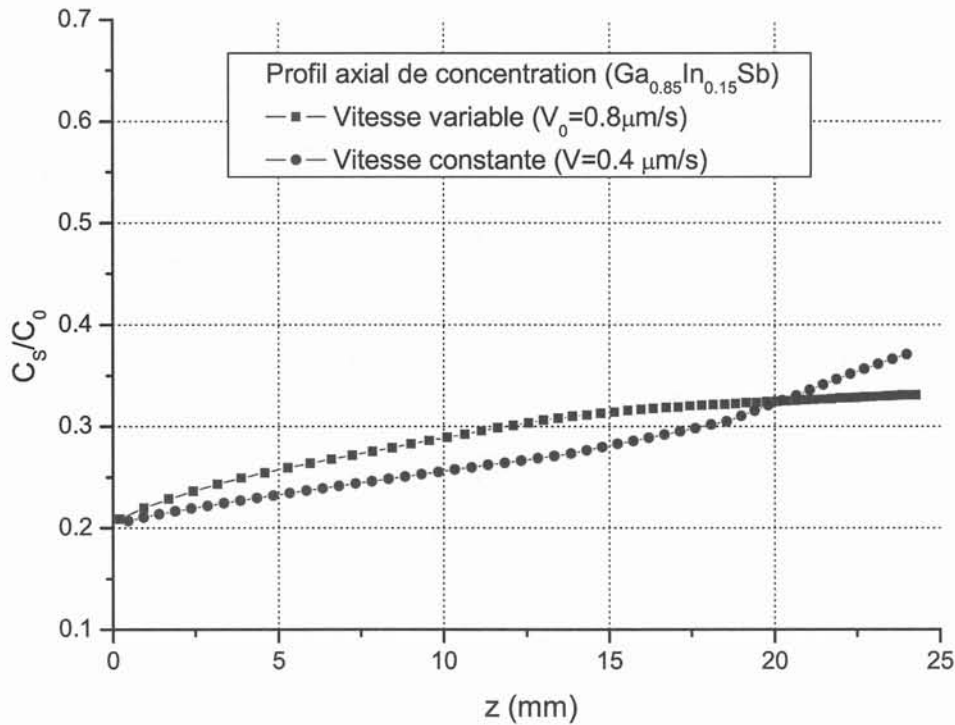


Figure 5.9. Profil axial numérique de concentration dans $Ga_{0.85}In_{0.15}Sb$ solidifié à vitesse variable $V_0 = 0.8 \mu m/s$ et à la vitesse constante $V = 0.4 \mu m/s$.

La Fig.5.10 présente l'évolution avec le temps de la vitesse de solidification et de la longueur d'échantillon solidifié, pour les tirages à vitesse constante et variable. On observe que le temps de solidification est plus faible à vitesse variable pour une longueur solidifiée $z < 2.5\text{ cm}$. Ensuite, la solidification devient très lente pour le tirage à vitesse variable.

La meilleure solution est d'utiliser une vitesse variable pour $z < 2.5\text{ cm}$ et ensuite une vitesse constante.

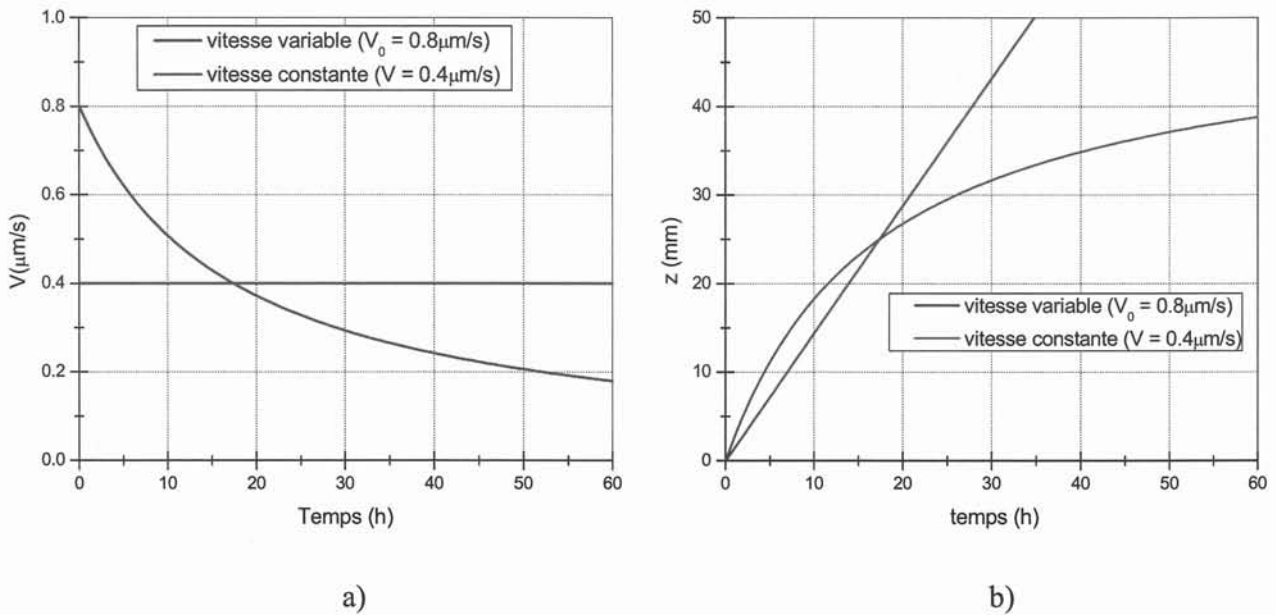


Figure 5.10. Evolution de la vitesse de tirage (a) et de la longueur d'échantillon solidifié (b) en fonction du temps, à vitesse variable $V_0 = 0.8\mu\text{m/s}$ et vitesse constante $V = 0.4\mu\text{m/s}$.

Les formules proposées dans le chapitre précédent pour la description de l'amortissement solutal de la convection permettent de calculer une vitesse optimale de la croissance en fonction de la concentration initiale du soluté dans l'échantillon liquide. Ainsi on obtient une vitesse $V = 0.4\mu\text{m/s}$ pour un échantillon $\text{Ga}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{Sb}$. Les analyses chimiques du cristal obtenu à cette vitesse, en accord avec les prédictions numériques montrent des ségrégations axiales et radiales faibles par rapport au échantillon $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Sb}$ solidifié à $V = 1.1\mu\text{m/s}$. On observe d'ailleurs une déstabilisation morphologique de l'interface seulement à la fin de la solidification.

En conclusion, les cristaux obtenus en utilisant des vitesses de croissance faibles sont plus homogènes de point de vue chimique que les cristaux obtenus à vitesses grandes.

Une méthode de croissance Bridgman à vitesse variable a été aussi proposée dans ce chapitre afin de réduire le temps de solidification et d'obtenir une distribution axiale du soluté plus homogène dans l'échantillon.

Chapitre 6 : Conclusions

Le but de la thèse a été d'étudier l'influence de la convection thermo-solutale sur les ségrégations chimiques lors de la solidification d'alliages semi-conducteurs concentrés sous champ externe.

En utilisant la simulation numérique pour interpréter les résultats obtenus lors de quelques expériences de solidification Bridgman d'alliages $GaInSb$ concentrés et dilués, nous avons identifié et quantifié les phénomènes physiques intervenant dans la croissance cristalline.

- *L'influence de l'état convecto-diffusif du bain liquide sur l'homogénéité chimique des alliages dilués*

L'état convecto-diffusif dans le bain liquide est caractérisé par trois régimes: le régime diffusif, convecto-diffusif et convectif. Une analyse des modèles bibliographiques proposés pour l'estimation des profils axiaux et radiaux de concentration a été effectuée dans le Chapitre 3 et montre que les alliages dilués solidifiés en régime convectif sont plus homogènes que les alliages obtenus en régime diffusif.

En général, il est difficile d'atteindre un régime purement diffusif (en microgravité ou sous champ magnétique axiale très fort) et même dans ce cas-la, l'alliage n'est pas homogène à la fois axialement et radialement. Pour réduire les ségrégations axiales, il faut utiliser des vitesses de tirage grandes, mais dans ce cas les ségrégations radiales augmentent.

Le régime convectif est l'état naturel pour la solidification d'alliages dilués ($R = 0.5cm$) à vitesses faibles ($V = 1\mu m / s$). Dans ce cas, la distribution axiale du soluté suit la loi de Scheil et les ségrégations radiales sont réduites en accord avec les prédictions théoriques de la littérature.

A la suite de nos résultats et des conclusions des autres auteurs, qui ont recherché un régime diffusif pour obtenir un matériau homogène, nous proposons plutôt de rechercher un régime convectif afin d'obtenir un alliage homogénéisé sur une longueur conséquente.

- *L'effet d'amortissement solutal de la convection thermique*

Au cours de la solidification d'alliages *GaInSb* concentrés, le soluté rejeté à l'interface qui est plus dense que la matrice a une action stabilisante sur l'écoulement d'origine thermique du fluide. L'amortissement devient effectif après un transitoire qui dépend de la concentration initiale dans le liquide et de la vitesse de tirage. A partir d'un calcul analytique, quelques formules qui décrivent ce transitoire vers un régime diffusif ont été proposées dans [A2]. En prenant en compte ces relations, l'effet d'amortissement solutal peut intervenir même pour des alliages moins concentrés ($C_0 < 10\%$) solidifiés rapidement ($V > 1\mu m/s$).

A la suite de cet amortissement solutal, un régime diffusif est établi dans le liquide. Par conséquent, le soluté n'est pas homogénéisé par la convection et la variation de concentration le long de l'interface augmente. Dans ce cas la courbure de l'interface augmente aussi à cause de la variation de la température de solidification en fonction de la concentration. Le surcreusement de la flèche de l'interface est décrit par une formule analytique proposée en [A3]. Notre calcul montre qu'avant la déstabilisation la courbure de l'interface augmente progressivement.

Les résultats expérimentaux sont en accord avec les résultats numériques à condition qu'une variation importante du coefficient de diffusion en fonction de la concentration soit prise en compte dans le calcul numérique. On trouve une variation presque linéaire et une pente $dD/dC < 0$ pour des concentrations $C < 50\%$. Une étude bibliographique sur ce sujet n'a pas relevé des travaux de simulation numérique qui prennent en compte cette dépendance $D(C)$ pour *GaInSb* ou un autre semi-conducteur. Nous trouvons que cet effet est très important et peut expliquer l'augmentation brutale des ségrégations axiales et radiales, ainsi que la déstabilisation rapide de l'interface pour les alliages très concentrés. L'effet doit être pris en compte dans le critère de surfusion constitutionnel et a comme conséquence la prédiction d'une déstabilisation plus rapide de l'interface.

Des recherches restent à développer sur l'étude de la variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration pour d'autres matériaux afin de trouver une éventuelle explication physique au niveau moléculaire pour ce phénomène.

- *Modélisation des expériences de solidification Bridgman en microgravité*

Le modèle numérique développé pour la solidification d'alliages concentrés sur terre a été utilisé pour la modélisation d'une expérience de croissance cristalline d'un alliage *GaInSb*

concentré en microgravité. Le but a été d'expliquer le profil axial de concentration mesuré expérimentalement, qui suit la loi de Scheil pour un régime convectif.

L'analyse numérique de l'écoulement généré par les accélérations gravitationnelles résiduelles montre un niveau de la convection qui correspond à un régime de transport solutal convectif.

La déstabilisation morphologique de l'interface observée dans l'expérience, peu après le début de la solidification et qui n'avait pas été a priori expliquée, a été numériquement étudiée dans le cadre de cette thèse. A partir des résultats numériques, une explication physique de ce phénomène a été proposée. On a trouvé qu'une augmentation brutale des fluctuations d'accélération gravitationnelle au cours de la solidification génère un écoulement plus fort au voisinage de l'interface qui peut provoquer la déstabilisation de l'interface.

Une étude numérique effectuée en variant le niveau de la gravité montre qu'une augmentation importante de la convection est nécessaire pour déstabiliser l'interface. Comme perspective à ce résultat, nous proposons de mener des expériences pour mettre en évidence ce phénomène au niveau terrestre. L'intensité de la convection pourrait être augmentée en appliquant un champ magnétique alternatif au cours de la solidification d'un alliage concentré au moment où il y a déjà une couche limite solutale en avant de l'interface. En variant l'intensité du champ magnétique on pourrait trouver la valeur critique pour laquelle on observe la déstabilisation de l'interface.

Deux méthodes ont été proposées dans le cadre de cette thèse pour éviter l'amortissement de l'écoulement au cours de la solidification d'alliages concentrés et pour améliorer la qualité des cristaux :

- i) la croissance Bridgman sous champ magnétique alternatif (afin d'augmenter le niveau de la convection à des vitesses de tirage grandes);
- ii) la croissance Bridgman à vitesses faibles et variables (afin d'éviter l'effet d'amortissement solutal).

- *Solidification Bridgman sous champ magnétique alternatif*

Dans le cadre de cette thèse nous avons proposé d'augmenter l'intensité d'écoulement au cours de la solidification d'alliages concentrés en utilisant un champ magnétique alternatif créé par une bobine d'induction située autour du creuset au voisinage de l'interface.

Les paramètres du champ magnétique (l'induction et la fréquence), ainsi que les dimensions et la position de la bobine, ont été optimisés en utilisant la simulation numérique. La résolution des équations couplées (problème thermo-hydrodynamique et électromagnétique) a nécessité d'introduire un module électromagnétique dans le code commercial FIDAP.

Les résultats numériques montrent qu'il est nécessaire de faire un calcul très rigoureux des paramètres optimaux du champ magnétique, car une variation faible au delà des valeurs optimales peut rendre inefficace le brassage électromagnétique et l'homogénéisation du soluté.

D'autre part, on a trouvé que l'écoulement du liquide est fort influencé par la position de la bobine par rapport à l'interface solide-liquide. Pour l'homogénéisation du soluté au voisinage de l'interface il faut que l'interface soit à l'extrémité basse de la bobine.

Dans ces conditions on obtient par la simulation que les ségrégations axiales, radiales et la courbure de l'interface sont réduites même à une vitesse de tirage de l'ordre de $V = 1 \mu m / s$.

Nos conclusions sont en accord avec les résultats des expériences effectuées ultérieurement et qui ne font pas l'objet de cette thèse. Les expériences de croissance des alliages *GaInSb* concentrés sous champ magnétique alternatif montrent qu'il est difficile d'obtenir expérimentalement les conditions optimales imposés par la simulation numérique.

- *Croissance cristalline des alliages concentrés à vitesses faibles et variables*

Les formules analytiques proposées pour la description quantitative de l'amortissement solutal de la convection permettent de trouver une vitesse optimale de tirage en fonction de la concentration initiale du soluté dans le bain liquide. Les expériences de solidification des alliages *GaInSb* concentrés à faibles vitesses de tirage montrent des ségrégations axiales et radiales faibles par rapport aux alliages solidifiés plus rapidement. On observe d'ailleurs la déstabilisation morphologique de l'interface seulement à la fin de la solidification. En conclusion, les cristaux obtenus en utilisant des vitesses de croissance faibles sont plus homogènes et leur qualité structurale est améliorée par rapport aux cristaux obtenus à grandes vitesses.

Pour des alliages concentrés à 10% ou 20%, les vitesses optimales qui résultent du diagramme proposé dans le Chapitre 5 sont très faibles, et par conséquent le temps de solidification devient prohibitif. Nous avons proposé une méthode de croissance Bridgman à vitesses variables afin de réduire le temps de solidification et les ségrégations axiales dans l'échantillon. Dans ce cas le tirage commence à une vitesse grande qui est diminuée progressivement pendant la solidification. Quand le temps de solidification dépasse le temps nécessaire pour le tirage à une vitesse constante, on peut continuer le tirage à une vitesse constante. A vitesse variable, le flux de masse rejeté à l'interface reste presque constant au cours de la solidification. Par conséquent la distribution axiale du soluté est plus homogène dans l'échantillon, en accord avec les résultats numériques obtenus.

Comme perspective à ce résultat nous proposons des expériences de croissance cristalline à vitesses variables effectuées dans le four Bridgman 2000, en utilisant des sous-programmes pour contrôler la variation de la vitesse de tirage.

- *Validation du code commercial FIDAP*

L'étude numérique effectuée dans le cadre de cette thèse a montré que le code commercial FIDAP peut être utilisé pour la modélisation de phénomènes complexes qui interviennent au cours de la solidification Bridgman d'alliages concentrés. Pour les calculs plus complexes, comme dans la modélisation de la solidification d'alliages concentrés sous champ magnétique alternatif, le code a été adapté en introduisant un module qui a permis la résolution du problème électromagnétique.

L'accord entre les résultats numériques obtenus et les résultats expérimentaux a permis la validation du code et des modèles physiques utilisés pour la modélisation.

Notre conclusion, comme utilisateurs FIDAP, est que ce code permet d'aborder une variété des problèmes complexes reliés aux phénomènes thermiques, hydrodynamiques et de transport d'espèces.

En fin de compte il apparaît que la simulation numérique, éventuellement effectuée avec des codes commerciaux, est un outil nécessaire et efficace pour interpréter les phénomènes physiques et comprendre les résultats expérimentaux de la croissance cristalline. Les outils ainsi mis en place peuvent ensuite être utilisés pour l'optimisation des procédés.

ANNEXE A : Liste de publications

[A1] C. Stelian, T. Duffar, I. Nicoara

Comparison between numerical simulation and experimental measurement of solute segregation during directional solidification,

Journal of Crystal Growth, 255 (2003) 40-51.

[A2] C. Stelian, T. Duffar

Modeling of thermosolutal convection during Bridgman solidification of semiconductor alloys in relation with experiments,

Journal of Crystal Growth, 266 (2004) 190-199.

[A3] C. Stelian, T. Duffar

Numerical analysis of solute distribution and interface stabilization during experimental Bridgman growth of concentrated GaInSb alloys,

Journal of Crystal Growth, 275/1-2 (2005) e 585-594.

[A4] C. Stelian, T. Duffar

Modeling of a space experiment on Bridgman solidification of concentrated semiconductor alloy, Journal of Crystal Growth, 275/1-2 (2005) 175-184.

[A5] C. Stelian, Y. Delannoy, Y. Fautrelle, T. Duffar

Solute segregation in directional solidification of GaInSb concentrated alloys under alternating magnetic fields,

Journal of Crystal Growth, 266 (2004) 207-215.

[A6] C. Stelian, Y. Delannoy, Y. Fautrelle, T. Duffar

Bridgman growth of concentrated GaInSb alloys with improved compositional uniformity under alternating magnetic fields,

Journal of Crystal Growth, 275/1-2 (2005) e 1571-1584.

[A1] C. Stelian, T. Duffar, I. Nicoara

**Comparison between numerical simulation and experimental measurement of solute segregation during directional solidification,
Journal of Crystal Growth, 255 (2003) 40-51.**



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Journal of Crystal Growth 255 (2003) 40–51

JOURNAL OF **CRYSTAL
GROWTH**

www.elsevier.com/locate/jcrysgro

Comparison between numerical simulation and experimental measurement of solute segregation during directional solidification

Carmen Stelian^a, Thierry Duffar^{b,*}, Irina Nicoara^a

^a *Department of Physics, West University of Timisoara, Bd. V. Parvan, No. 4, 1900 Timisoara, Romania*

^b *EPM MADYLAM, ENSHMG, BP 95, 38402 St. Martin d'Hères, France*

Received 20 June 2002; accepted 22 March 2003

Communicated by J.J. Derby

Abstract

The effect of Bridgman furnace configuration on the temperature field, melt convection and the solute distribution in the resulting crystal are experimentally and numerically analyzed for the semiconductor diluted alloy solidification. The governing equations of the heat and mass transfer are solved by using the finite element method with help of the commercial software FIDAP®. Two different solidification experiments of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ ($x = 0.01$ and 0.04) are simulated in order to compare the numerical results for thermal, velocity and solute fields. The central objective of the work is to give the conditions for which a more uniform distribution of the solute in the crystal can be obtained. It is found that crystals obtained in conditions of a strong convective regime in the vicinity of the solid–liquid interface are more homogeneous radially and on a significant length than the crystals for which solidification occurred in a quasi-diffusive regime. The results, in terms of axial and radial segregation, are compared to experimental chemical analysis. © 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PACS: 64.70.Dv; 07.05.Tp

Keywords: A1. Computer simulation; A1. Directional solidification; A1. Segregation; A2. Bridgman technique; B2. Semiconducting III–V materials

1. Introduction

The growth of III–V semiconductor crystals is of interest in the field of optoelectronic devices. Directional solidification methods are the most widely used techniques for this purpose, for

example, in the vertical Bridgman configuration. In this technique, the charge is molten in a crucible and moved into a furnace which ensures the controlled freezing of the sample. It is well known that the solid–liquid interface curvature induces thermosolutal convection, which has a strong influence on the mass transfer in the melt during the crystal growth process [1]. These crystals are not homogeneous from the chemical point of view, the solute concentration varying along the axial

*Corresponding author. Tel.: +33-4-76-82-52-13; fax: +33-4-76-82-52-49.

E-mail address: thierry.duffar@inpg.fr (T. Duffar).

and radial directions. For this reason, a study of the heat and mass transfer phenomena is necessary in order to give the optimal conditions for the crystallization process. Analysis of these phenomena can be performed by computer numerical simulation.

A lot of papers have been dedicated to the vertical Bridgman growth modeling [1–3]. In a pioneering work, Adornato and Brown [4] examined the convection and solute segregation in two different vertical Bridgman systems, but the calculus is based on an idealized pseudo-steady-state model. Some transient analysis have been performed only for the classical three zone Bridgman–Stockbarger configuration [5,6]. The results of transient modeling performed in the case of a Bridgman furnace with a linear temperature profile over a long section of the crucible have been already published in a companion paper [7]. In the present paper, this simulation is repeated by taking into account the solutal effect on the melt convection and by using GaInSb thermal conductivities given in Ref. [8]. The numerical and experimental results obtained for this configuration are compared to those obtained in the case of

a three zone Bridgman system. The purpose of this analysis is to study the conditions for which crystals with a more uniform dopant distribution can be obtained. The numerical results for the solute concentration in the crystals are also compared with predictions of Scheil's [9] and Kaddeche's [10] analytical models and with the experimental data [11,12] in order to validate the physical model and computation scheme used for the simulation.

2. Physical model

2.1. Experimental procedure

The numerical simulations have been performed in relation with two experimental works [11,12]. In the first case, an $\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{Sb}$ alloy has been solidified in a vertical Bridgman configuration which ensures a constant thermal gradient along the crucible wall. The furnace consists in one single tapered heating element made from graphite (see Fig. 1). This is included in a set of Bridgman vertical (BV) experiments performed by Barat [11]

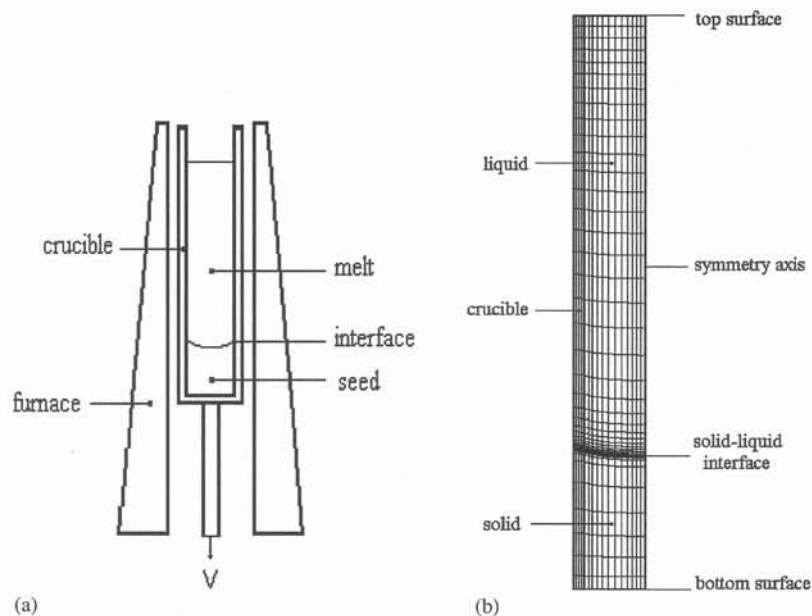


Fig. 1. Schematic description of the BV experiment: (a) vertical Bridgman furnace with one single heating element; (b) domain of simulation and deformed mesh with 998 elements.

and devoted to study the effect of thermal convection on chemical segregation. In order to get a full description of the solidification process, a number of measurements have been carried out during and after the experiment. Then, the temperature measurements performed with a thermocouple moved along the axis of a solid sample mockup, show a constant value of thermal gradient ($G_T = 50 \text{ K/cm}$). During solidification, the solid–liquid interface curvature has been marked by adding a small quantity of Te ($5 \times 10^{18} \text{ at/cm}^3$) in the sample. When the pulling of the crucible is interrupted for a reduced interval of time, the impurity atoms of Te are trapped at the interface. Then, the solid–liquid interface can be visualized after cutting, polishing and chemical etching of the crystal. Finally, concentration of solute in the crystal on the axial and radial directions has been analyzed by SIMS method.

Another set of experiments about GaInSb solidification in a classical Bridgman–Stockbarger configuration with two heating elements and an adiabatic zone has been performed under terrestrial gravity field and under microgravity conditions with the aim to study the convective effect on

the chemical segregation [12]. One experimental work about $\text{Ga}_{0.96}\text{In}_{0.04}\text{Sb}$ crystallization under terrestrial conditions (Ground Model, GM) has been chosen for the numerical simulation performed in the present study. The schematic diagram of the furnace used in this experiment is shown in Fig. 2. In order to study the crucible–sample interactions, two crucibles made of boron nitride (BN) and silica (SiO_2) respectively, have been used [13]. The present study is restricted to the BN part, where the thermal field around the crucible was measured with a set of five thermocouples. The interface curvature and velocity were investigated by applying electrical pulses to the sample (Peltier effect). The crystals were cut and polished, then the chemical composition was measured by the electron microprobe method.

The growth parameters of both experiments are summarized in Table 1.

2.2. Governing equations and numerical model

The calculation area is reduced to the sample–crucible system (see Figs. 1 and 2b). Numerical simulations have been performed for a 2D-

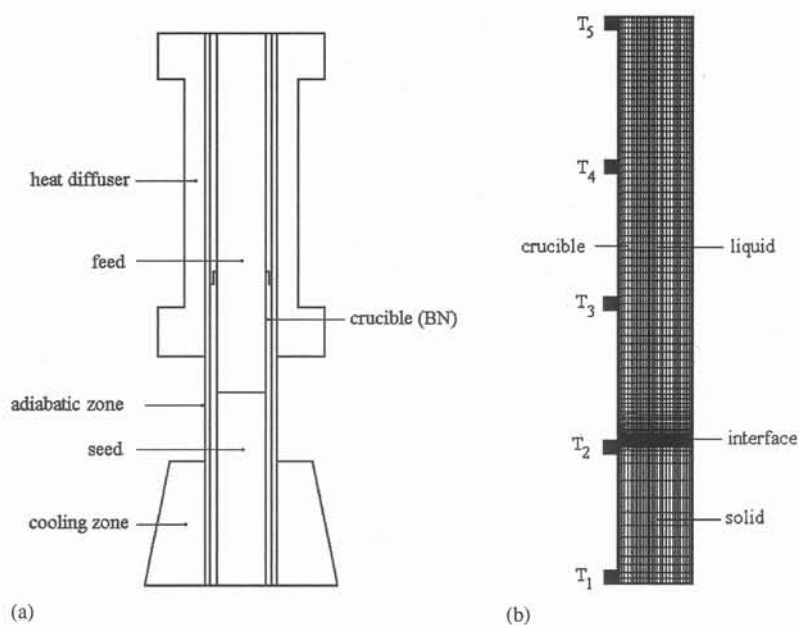


Fig. 2. Schematic description of the GM experiment: (a) vertical Bridgman system with a three-zone furnace. (b) Sample mesh with 4320 elements and thermocouples position.

Table 1

Experiment	Sample radius R (m)	Crucible radius R_C (m)	Crucible length L (m)	Pulling rate V (m/ s)	Thermal gradient G_T (K/m)
BV	0.005	0.006	0.05	7×10^{-6}	5000
GM	0.006	0.008	0.215	1.1×10^{-6}	6000

axisymmetric domain close to real growth conditions. The physical properties used in our calculations are listed in Table 2.

The equations which describe the heat and mass transfer phenomena during the crystallization process are expressed in the non-dimensional form as follows:

Continuity equation:

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0. \quad (1)$$

Momentum equation:

$$\sqrt{Gr} \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla \vec{u} \right) = -\nabla p + \nabla^2 \vec{u} - \sqrt{Gr} (\vec{T} + \beta_C \vec{C}) \vec{e}_g. \quad (2)$$

Heat transfer equation:

$$\sqrt{GrPr} \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla T \right) = \nabla^2 T. \quad (3)$$

Solute transport equation:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla C = \frac{1}{Pe} \nabla^2 C, \quad (4)$$

where the Grashof, Prandtl and Peclet numbers are defined by

$$Gr = \frac{\rho^2 \beta_T \Delta T g R^3}{\mu^2}, \quad Pr = \frac{\mu c_p}{k}, \quad Pe = \frac{UR}{D}. \quad (5)$$

The Boussinesq approximation is applied to the density change in the above equations.

The coordinate x_i , time t , pressure p , velocity u , temperature T and solute concentration C are non-dimensionalized as follows:

$$\vec{t} = tU/R, \quad \vec{x}_i = x_i/R, \quad \vec{u} = u/U, \quad \vec{p}$$

$$= pR/\mu U, \quad \vec{T} = (T - T_C)/(T_H - T_C), \quad \vec{C} = C/C_0,$$

where T_C and T_H are the bottom and top temperatures and C_0 is the initial solute concentration in the melt.

The characteristic velocity of the melt convection is given by

$$U = \sqrt{\beta_T \Delta T g R}$$

and the non-dimensional solutal expansion coefficient by

$$\beta_C = \beta_C/(\beta_T \Delta T),$$

where $\Delta T = T_H - T_C$.

The thermal boundary conditions are imposed in a different manner for the BV and GM experiments. Numerical simulation of heat and mass transfer for the BV experiment has already been performed by Ardonato and Brown (the “Grenoble furnace” in Ref [4]). They imposed a linear temperature profile along the crucible wall, in agreement with the special design of this furnace. However further numerical simulation, concerning the solid–liquid interface curvature [7,11,14], have shown that the numerical results compare better with the measured curvature when an adiabatic condition is applied along the crucible wall. Since this curvature is directly controlling the convective level in the melt, it is thus approach that has been used here.

So the boundary conditions for the temperature are imposed on the upper and lower surfaces as follows:

$$\vec{T}_C(t) = \vec{T}_C(t=0) - G_S l / \Delta T,$$

$$\vec{T}_H(t) = \vec{T}_H(t=0) - G_L l / \Delta T,$$

Table 2
Physical properties of GaInSb and BN

Density	$\rho_S = 5.6 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ $\rho_L = 6.06 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ $\rho_C = 1.9 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$
Specific heat	$c_{PS} = 0.3 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $c_{PL} = 0.33 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $c_{PC} = 1.85 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Thermal conductivity	$k_S = 7.8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $k_L = 17.1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $k_C = 30 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Heat of fusion	$\Delta H = 3.13531 \times 10^5 \text{ J Kg}^{-1}$
Thermal expansion coefficient	$\beta_T = 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
Solutal expansion coefficient	$\beta_C = 8 \times 10^{-4} \% \text{ mol}^{-1}$
Viscosity of melt	$\mu = 2.2 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Diffusion coefficient	$D_L = 1.2 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ $D_S = 1.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Segregation coefficient	$K = 0.2$
Melting point	$T_S = 979 \text{ K}$

G_S and G_L are respectively the axial thermal gradients in the solid and the liquid, which are carried out from a steady-state simulation, and $l = Vt$ is the crucible translation length at time t .

A no-flux condition is imposed on the external crucible wall and on the centerline of the system:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=1.2}^* = 0, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0}^* = 0.$$

In the case of the GM experiment, the values of temperatures measured versus time by 5 thermocouples (T_1 – T_5) situated around the crucible are imposed on his external surface. At a given moment, the temperature profile on the crucible wall is described by the following function:

$$T(z) = T_C + \frac{1}{2}(T_H - T_C) \left[1 + \operatorname{erf} \left(2G_T \frac{z - z_1}{T_H - T_C} \right) \right],$$

where the thermal gradient G_T and the deflection point of the curve z_1 are obtained by fitting the temperatures measured by thermocouples, which have been plotted in Fig. 3. For the transient analysis a linear interpolation between two successive temperature measurements is applied.

The temperatures on the top and bottom of the sample are equilibrated with the crucible wall temperature at the same axial location.

The energy and solute balance at the solid–liquid interface are given by

$$\left(\frac{k_S}{k_L} \nabla T|_S - \nabla T|_L \right) \vec{n} = \rho_S V A,$$

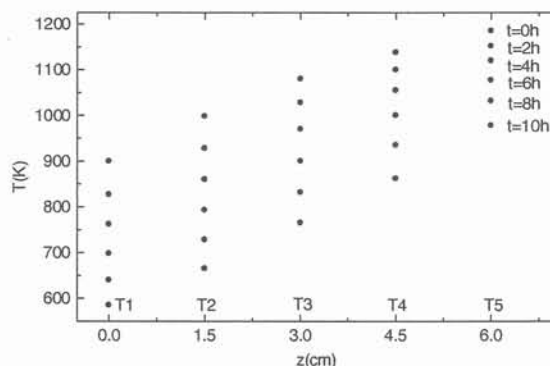


Fig. 3. Time evolution of temperature measured by thermocouples (T_1 – T_5) on the external surface of the BN crucible for the GM experiment.

$$\left(\frac{\rho_L}{\rho_S} \frac{1}{Pe_L} \nabla \cdot \vec{C}|_L - \frac{1}{Pe_S} \frac{D_S}{D_L} \nabla \cdot \vec{C}|_S \right) \\ \vec{n} = (1 - K) \vec{V} \cdot \vec{C}_I,$$

where $\Lambda = R\Delta H/(k_L\Delta T)$ is a dimensionless quantity which includes the latent heat of fusion (ΔH), $\vec{V} = V/U$ is the interface velocity scaled by the characteristic velocity U and C_I is the dimensionless concentration of solute in the melt at the interface.

The no-slip and no-penetration boundary conditions on the velocity and solute field at the crucible wall are respectively:

$$\vec{u} = 0,$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=1} = \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=L/R} = \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=0} = 0.$$

It should be noted that the calculations, though taking into account solutal convection, do not include the variation of melting temperature with concentration, then are applicable only to the case of dilute alloys.

The set of equations (1)–(4) is solved by the finite element method using the commercial software FIDAP[®]. This code is specialized in the analysis of the viscous fluid flow including the effect of heat and mass transfer. The mesh contains quadrilaterals elements and the density of nodes is increased in the vicinity of the solid–liquid interface (see Figs. 1b and 2b). The moving solid–liquid boundary problem is modeled by using the free-surface method. This technique involves a deforming spatial mesh where nodes located on the solid–liquid interface are allowed to move such that they remain on this boundary. The displacement of the solid–liquid interface can be computed based on the heat balance across this surface.

3. Results and discussion

The evolution of the temperature, flow field and solute segregation during the growth process are studied for both BV and GM experiments. The

initial condition used for the transient simulation consists in a steady-state solution obtained in the conditions of a fixed crucible position. The numerical results for the thermal, velocity and solute fields are shown in Figs. 4 and 5.

In the case of the BV experiment, the thermal field is characterized by nearly flat isotherms in the melt and crystal excepts in the vicinity of the solid–liquid interface, where a radial temperature gradient exists due to difference in thermal conductivities of the liquid and solid (see Fig. 4). The maximum value of the solid–liquid interface deflection obtained from the simulation, $f = 0.8$ mm is in good agreement with the experimental value ($f_{\text{exp}} = 1$ mm) measured by Barat, [11]. This leads to one toroidal cell structure of the fluid flow. The cell is positioned near the solid–liquid interface and characterized by a counterclockwise circulation of the fluid, which rises at the centerline and goes down along the crucible wall. The

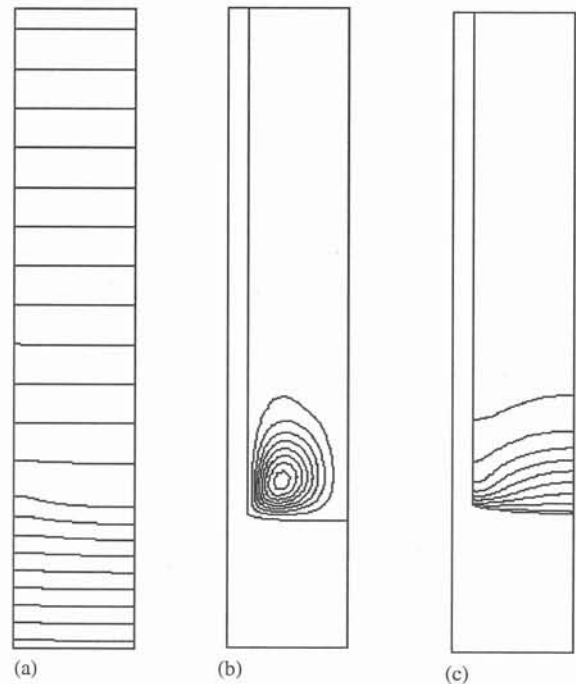


Fig. 4. Numerical results for the BV experiment at time $t = 500$ s: (a) thermal field (temperature difference between two consecutive isotherms $\Delta T = 10$ K). (b) Velocity field (maximum velocity $u_{\text{max}} \approx 10^{-5}$ m/s). (c) Solute field in the melt (concentration difference between two consecutive iso-concentration lines $\Delta C \approx 0.001$ mol fraction).

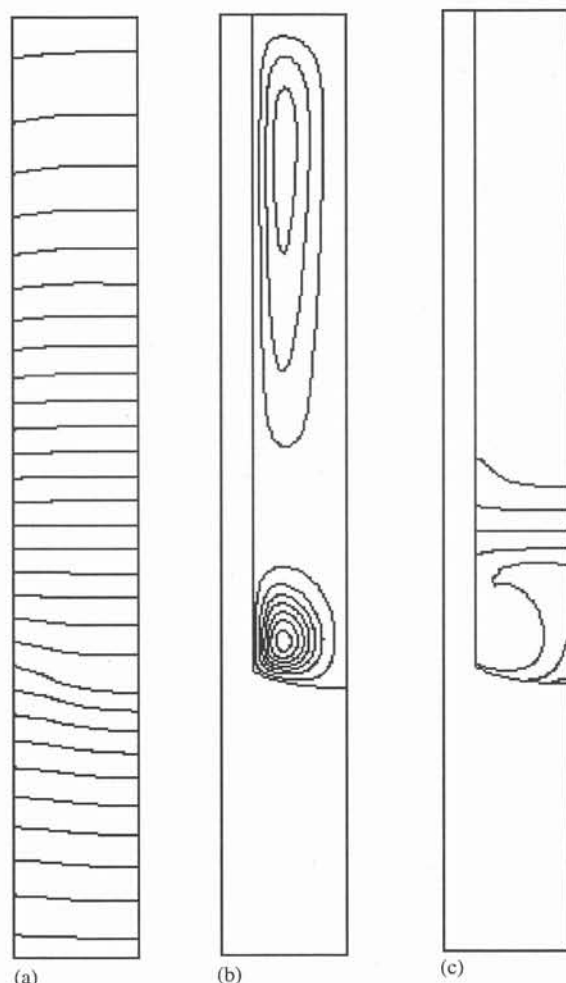


Fig. 5. Numerical results for GM experiment at time $t = 3000$ s: (a) thermal field (temperature difference between two consecutive isotherms $\Delta T = 12$ K). (b) Velocity field (maximum velocity $u_{\max} \approx 10^{-4}$ m/s). (c) Solute field in the melt (maximum plotted C at the solid–liquid interface $C \approx 0.0129$ mol fraction).

maximum value of the velocity field is $u_{\max} = 10^{-5}$ m/s. The solute field is distorted by the convection and the concentration increases on the symmetry axis (see Fig. 4c).

The results for temperature, velocity and solute distribution in the case of the GM experiment restricted to the growth in BN crucible, are presented in Fig. 5. The thermal field is characterized by radial temperature gradients higher than in

the BV experiment. The computed value of the interface deflection, $f = 1.3$ mm, is less than, but comparable to the maximum experimental value $f_{\text{exp}} = 1.75$ mm. This is explained by the dependence of the melting temperature on the composition, which leads to a slighter more curved solid–liquid interfaces if some radial segregation exists. In our simulation the dependence of the melting temperature on the solute composition has been neglected. The concavity of the isotherms is changed in the upper zone of the crucible, where they become convex. This temperature distribution in the melt influences the flow field, which is characterized by two cells. The lower cell appears near the solid–liquid interface and is driven by the radial temperature gradient. The melt circulates in the counterclockwise direction, with the maximum velocity on the symmetry axis $u_{\max} = 5 \times 10^{-4}$ m/s. The upper flow cell is positioned in the region where the isotherms are convex and is in the opposite direction than the lower one. This flow structure produces a InSb concentration field in the melt as shown in Fig. 5c.

A long transient of the growth rate, caused by the thermal coupling between the furnace and the sample and by the latent heat generated by solidification, was observed in the BV experiment [7]. This transient is shorter in the GM experiment as shown by the numerical and experimental results. The growth rate transient will influence the solute distribution in the melt and in the crystal as it is shown in the following paragraph.

Fig. 6 shows the axial distribution of the solute in the melt obtained in the simulations performed for the BV and GM experiments. In the case of the GM experiment, an intermediate plateau is observed near the solid–liquid interface, where the lower convective loop has the maximum intensity (see Fig. 6b). It is clear that the strong mixing in this region produces a homogenization of the concentration field. This plateau does not appear for the BV experiment, where the flow weakly mixes the solute rejected at the interface (see Fig. 6a). Our transient analysis shows that a complete mixing of the solute in the vicinity of the interface is not possible when a fast solidification occurs ($V = 7 \mu\text{m/s}$). This explains the diffusive behavior of the axial concentration profile obtained

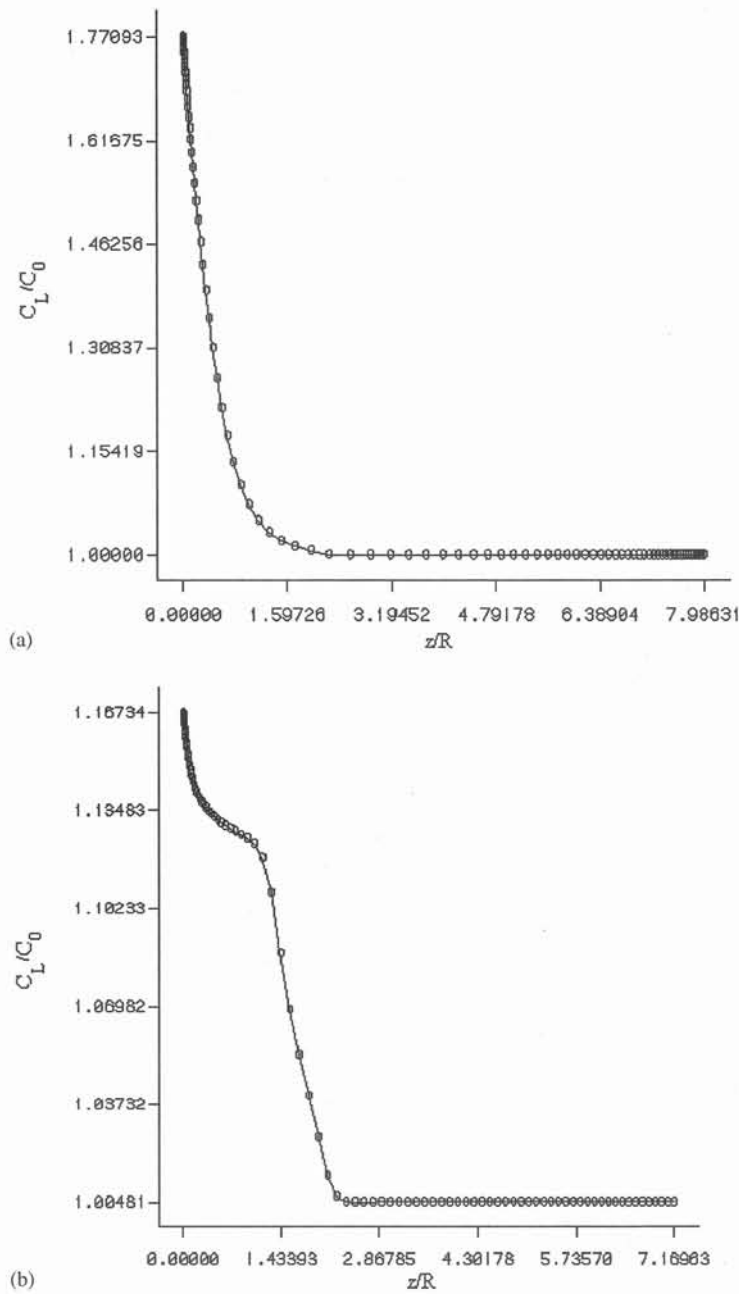


Fig. 6. Comparison of the axial distribution of the solute in the melt: (a) BV experiment at time $t = 1000$ s. (b) GM experiment at time $t = 3000$ s.

in Fig. 6a. Unfortunately, the weak mixing of the solute during the solidification process leads to an increase of the radial variation of the In concentration in the sample.

It is shown that the intensity of convection has a strong effect on the solute distribution in the melt. The quantity, which describes the importance of diffusion and convection on mass transport in the

melt, is the convecto-diffusive parameter Δ defined as

$$\Delta = \frac{V\delta}{D}, \quad (6)$$

where δ is the thickness of the solute boundary layer at the solid–liquid interface calculated by using Wilson’s model [15]. When the value of the parameter Δ is close to 1, the solute transport is principally diffusive and when this value vanishes, a convection-controlled transport occurs in the melt. The intermediate values, between 0 and 1, show a convecto-diffusive regime. A scaling law

has been identified by Kaddeche [10] in terms of Δ :

$$\Delta = 13.2Pe(Gr_{\text{eff}}Sc)^{-1/3}, \quad (7)$$

where $Gr_{\text{eff}} = (f/R)Gr$ is the effective Grashof number. So, by using the Kaddeche’s formula, the transport regime that occurs in the melt can be identified.

The axial distribution of InSb in the crystals is presented in Fig. 7. In the case of the BV (Fig. 7a) experiment an increase of the solute concentration for the first third solidified length of the sample is observed, which corresponds to a quasi-diffusive regime in the melt. The analytical model of

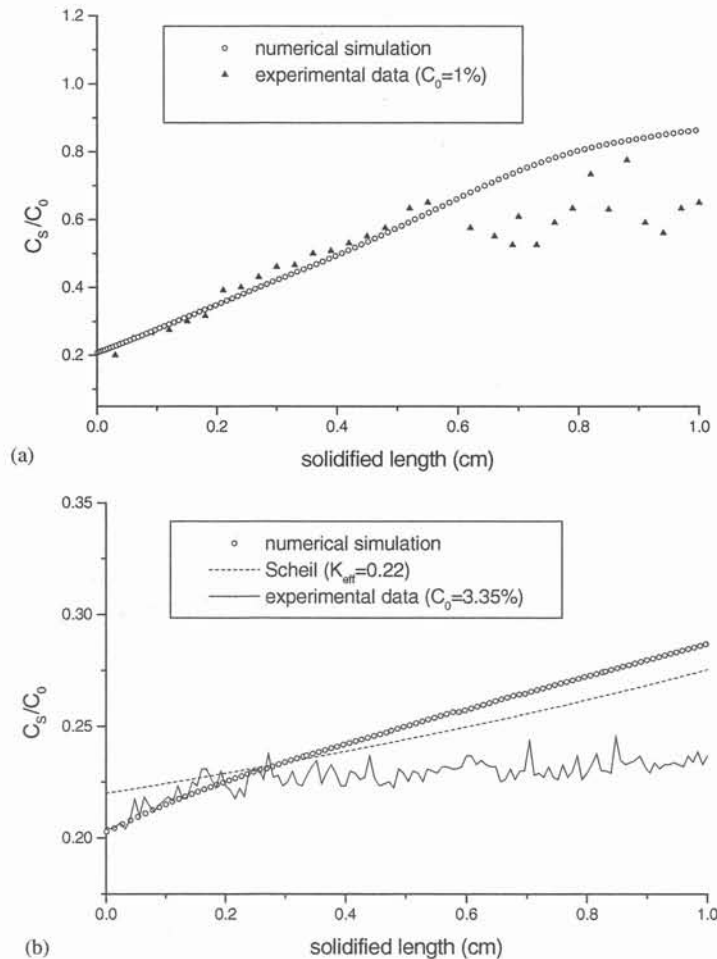


Fig. 7. (a) Dimensionless InSb concentration along the symmetry axis in the case of the BV experiment. Comparison of numerical results and experimental data [11]. (b) Dimensionless InSb concentration along the symmetry axis in the case of GM experiment. Comparison of numerical results, experimental data [12] and theoretical Scheil equation of full mixing ($K_{\text{eff}} = 0.22$).

Kaddeche [10] leads to the same conclusion, as the value of Δ computed by (7) is $\Delta_{BV} = 0.8$. In our case, a quasi-diffusive regime occurs in the melt even for the conditions of a fluid flow described by an effective Grashof number $Gr_{eff} \approx 4500$. This is explained by the higher value of the rate employed for growth in this experiment ($V = 7 \mu\text{m/s}$), which increases the Pe number in Kaddeche's formula (see Eq. (7)).

The experimental axial profile of the solute given by Barat [11] shows also an increase of In concentration over the first 10 mm of the growth by more than a factor of 3. This is in agreement with the simulation and also suggests a quasi-diffusive regime in the melt. The oscillations observed in the experimental data might be explained by a possible misalignment between the crucible z -axis and the gravitational acceleration during this experiment. This hypothesis is confirmed by the radial profile of the solute measured by Barat [11], which shows that the maximum concentration of In is obtained somewhat on the left of the sample axis.

Fig. 7b shows the axial solute profile in the crystal for the GM experiment. A more uniform solute distribution for the first one-third solidified length is observed, which is very close to the Scheil [9] limit of the axial segregation caused by a complete mixing regime in the melt. This is in

accordance with Kaddeche's formula, which leads to a lower value of the convecto-diffusive parameter: $\Delta_{GM} = 0.13$. By using Wilson's definition for the boundary layer thickness [15], the effective segregation coefficient can be computed by

$$K_{eff} = \frac{K}{1 - (1 - K)\Delta}, \quad (8)$$

where K is the equilibrium segregation coefficient. Eq. (8) gives $K_{eff} = 0.22$ for our particular case. In the limit of an intense mixing, K_{eff} approaches K in the Scheil formula [9]:

$$C_s/C_0 = K_{eff} \left(1 - \frac{z}{L}\right)^{K_{eff}-1}. \quad (9)$$

Relation (9) is represented by the solid curve in Fig. 7b. A good agreement with the experimental values of the solute concentration is observed.

The numerical results show a steeper increase of the dopant concentration over the first 10 mm of the growth. This may be caused by the difference obtained for the computed interface deflection $f = 1.3 \text{ mm}$ as compared with the experimental value $f_{exp} = 1.75 \text{ mm}$, which means that a more intense flow and solute mixing occur in the melt. This discrepancy in interface curvature is must probably due to the fact that the numerical simulation does not take into account the effect of concentration on melting temperature.

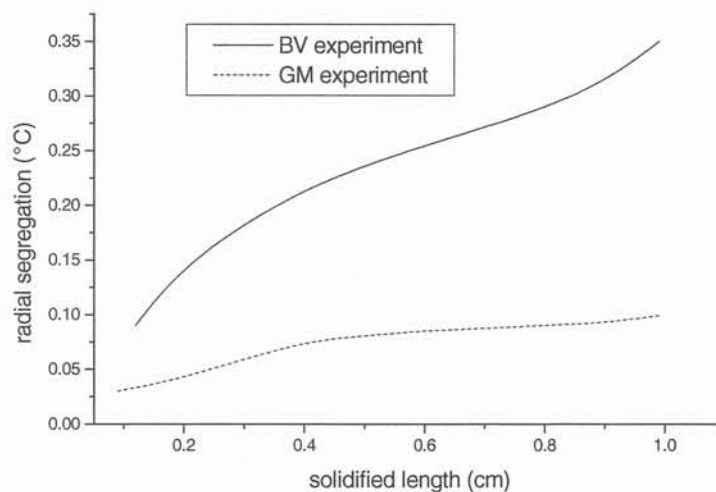


Fig. 8. Radial segregation as function of solidified length.

The radial non-uniformity of the concentration field is described by the radial segregation δC as follows:

$$\delta C = \frac{C_{\max} - C_{\min}}{C_{\text{av}}}, \quad (10)$$

where C_{\max} , C_{\min} and C_{av} are respectively the maximum, minimum and radially averaged interfacial concentration. The numerical results for radial segregation are plotted versus the solidified length in Fig. 8. As is shown in Fig. 8a, δC rises to over 0.4 for the BV experiment. From this result it is clear that the growth rate transient detected in this experiment causes an increase of the radial segregation during the solidification process. This effect has been also observed in the experimental analysis performed by Barat [11], where the maximum value measured for the radial segregation was $\delta C = 0.6$.

A reduced radial segregation has been detected in the GM experiment. This is explained by the strong mixing of the solute close to the solid–liquid interface. The average value of the radial segregation given from the simulation $\delta C \approx 0.09$, is in excellent agreement with the value computed by using the scaling law proposed by Kaddeche [10] for δC :

$$\delta C = 1.1(1 - K)PeGr_{\text{eff}}^{-1/9}Sc^{-2/9}, \quad (11)$$

which leads to value $\delta C \approx 0.1$ in our case. These results are also in accordance with the experimental data given by Duhanian [12].

4. Conclusions

From the numerical simulation it is shown that the solute distribution in the crystals is strongly influenced by both the furnace and crucible design and by growth parameters such as the pulling rate of crucible. The modeling performed for two experiments of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ ($x = 0.01$ and 0.04) directional solidification gives different structures of flow pattern, temperature and concentration fields.

The vertical Bridgman system, which uses one single heating element, leads to one flow cell in the vicinity of the solid–liquid interface. The flow is driven by the radial thermal gradient caused by the

differences in thermal conductivities of melt, crystal and crucible. The solute regime is quasi-diffusive and gives a developed boundary layer in the liquid and an initial transient in the solid. As shown in other experiments [11], this is likely to give a longitudinally homogeneous sample after the initial transient. But this is paid by a large radial segregation due to the interaction between the local flow field and the solutal boundary layer.

The classical three zone Bridgman configuration leads to a thermal field characterized by greater radial temperature gradients in the sample. The isotherms are concave in the region of the solid–liquid interface and become convex at the junction of the adiabatic and hot zone of furnace. This leads to a two-cell flow structure in the melt. The fluid velocity in the lower cell is greater than in the single heating element configuration. This has a strong influence on the solute distribution in the melt. The solutal boundary layer is deformed, with an intermediate plateau showing an internal homogenization. This leads to a relatively homogeneous radial composition, but, as the whole melt is homogenized by convection, the longitudinal segregation is close to a Scheil law.

In conclusion, the axial segregation appears to be convection-controlled in the GM experiment and diffusion-controlled in BV experiment. These numerical and experimental results show that the crystals obtained in the conditions of a convection-controlled regime are more homogeneous radially and on a significant length than the crystals obtained when the solidification occurs in the quasi-diffusive regime.

Another parameter, which influences the solute field, is the growth rate. In the case of the GM experiment, the pulling rate is lower than for the BV experiment. According to Kaddeche's formula (Eq. (7)), a lower growth rate leads to a stronger interaction with convection and to a decrease of the solute boundary layer, then a complete mixing regime can occur in the melt.

On the numerical point of view it is important to note that the numerical simulations have been performed with commercial software, then showing the capability of these tools to solve quite complicated problems in crystal growth. Further developments of this study will include

the effect of concentration on the melting temperature.

Acknowledgements

This work was supported by a grant (CNSCU/12624) from World Bank and Romanian Ministry of Education and by the European Community through the INCO Strategic Action on Training and Excellence Program, contract no. ICA1-CT-2002-70011. The authors are grateful to J.P. Garandet for fruitful discussions and to J.L. Sentailler for help in the numerical simulation.

References

- [1] C.J. Chang, R.A. Brown, *J. Crystal Growth* 63 (1983) 343.
- [2] W. Seifert, P. Reinshaus, *Cryst. Res. Technol.* 34 (1999) 4, 467.
- [3] C. Barat, T. Duffar, P. Dusserre, J.P. Garandet, *Cryst. Res. Technol.* 34 (1999) 4, 449.
- [4] P.M. Adornato, R.A. Brown, *J. Crystal Growth* 80 (1987) 155.
- [5] S. Kuppurao, S. Brandon, J.J. Derby, *J. Crystal Growth* 155 (1995) 103.
- [6] W. Seifert, P. Reinshaus, *Cryst. Res. Technol.* 35 (2000) 1,5.
- [7] C. Stelian, J.L. Plaza, F. Barvinschi, T. Duffar, J.L. Sentailler, E. Dieguez, I. Nicoara, *Cryst. Res. Technol.* 36 (2001) 7, 651.
- [8] A.S. Jordan, *J. Crystal Growth* 71 (1985) 551.
- [9] E. Scheill, *Z. Metallk.* 34 (1942) 70.
- [10] S. Kaddeche, J.P. Garandet, C. Barat, H. Ben Hadid, D. Henry, *J. Crystal Growth* 158 (1996) 144.
- [11] C. Barat, Ph.D. Thesis, University of Rennes, 1995.
- [12] N. Duhanyan, Ph.D. Thesis, University Paris-VI, 1998.
- [13] N. Duhanyan, C. Marin, J. Abadie, M. Chaudet, E. Dieguez, T. Duffar, *Micograv. Sci. Technol.* XI/4 (1997) 187.
- [14] T. Duffar, C. Barat, J.P. Nabot, *Mater. Sci. Eng. A* 173 (1993) 15.
- [15] L.O. Wilson, *J. Crystal Growth* 44 (1978) 371.

[A2] C. Stelian, T. Duffar

**Modeling of thermosolutal convection during Bridgman solidification of semiconductor alloys in relation with experiments,
Journal of Crystal Growth, 266 (2004) 190-199.**



Modeling of thermosolutal convection during Bridgman solidification of semiconductor alloys in relation with experiments

Carmen Stelian^a, Thierry Duffar^{b,*}

^a Department of Physics, West University of Timisoara, Bd.V. Parvan, No.4, 1900 Timisoara, Romania

^b EPM-MADYLAM, ENSHMG, BP-95, F-38402 St. Martin d'Hères, France

Abstract

Thermosolutal convection during vertical Bridgman directional solidification of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ alloys has been studied by numerical simulation. The transient analysis of heat, momentum and species transport has been performed by using the finite element code FIDAP[®]. In the case of vertical Bridgman configuration, the thermal convection is driven by the radial temperature gradients. The solute (InSb) rejected at the solid–liquid interface, which is heavier than the GaSb component, damps the thermally driven convection. The solutal effect on the melt convection has been analyzed for low ($x = 0.01$) and high ($x = 0.1$) doped $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ alloys. It is found that the damping effect is negligible for $\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{Sb}$ alloy grown at low pulling rates ($V = 1 \mu\text{m/s}$), but cannot be neglected if the pulling rate is increased. In the case of concentrated alloys, the low level of convection intensity leads to an increase of radial segregation and interface curvature during the whole growth process as also shown by experiments. The effect of solutal buoyancy force on the melt convection is analyzed for the horizontal Bridgman configuration under microgravity conditions. An inverse but lower solutal effect on the melt convection, as compared with vertical Bridgman arrangement, is observed. The results are in good agreement with the experimental data, and show that convective transport can be observed even for low ($2 \times 10^{-6} g_0$) residual gravity levels.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 64.70.Dv; 07.05.Tp

Keywords: A1. Computer simulation; A1. Segregation; A2. Bridgman technique; A2. Microgravity conditions; B2. Semiconducting III–V materials.

1. Introduction

Directional solidification of III–V semiconducting alloys by vertical Bridgman method is widely used in many industrial processes for electronic

materials. During the crystal growth, the melt convection is driven by both the thermal and solutal gradients. The radial temperature gradient that appears at the vicinity of the solid–liquid interface induces a natural convection, which influences the solute distribution in this region. The resulting solute gradient influences the thermally driven convection and flow intensity can be reduced or increased.

*Corresponding author. Tel.: +33-4-7682-5213; fax: +33-4-7682-5249.

E-mail address: thierry.duffar@inpg.fr (T. Duffar).

Steady-state and transient simulations of solutal effect on the melt convection have been performed by Kim and Brown [1,2] for $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ alloy. From the transient modeling, it is found that the thermal convection is damped because the lighter CdTe is preferentially incorporated into the crystal and the heavier HgTe, which is accumulated near the interface and stabilizes the density gradient in this region. After the damping of convection, a diffusion-controlled transport regime is established in the melt, which leads to an increase of radial segregation at the interface. In addition, because of the dependence of melting temperature on the interface composition, as dictated by liquidus curve, the interface deflection increases significantly at the beginning of growth, then reaches a steady state. However, experimental works on the solidification of concentrated $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ alloys have shown a different evolution of the radial segregation and interface curvature, which continuously increase during the whole growth process [3].

The solute effect on the melt convection has been also numerically analyzed for the horizontal Bridgman configuration [4], but the thermal problem was not taken into account and the domain of simulation was reduced to a rectangular cavity with a planar crystal–melt interface.

From the existing literature, it is found that the solutal effect on the melt convection has been also taken into account for concentrated semiconductor alloys in Refs. [5,6], but it is usually neglected for the low doped alloys.

In the present paper, the thermosolutal convection is numerically investigated in relation with experimental works on Bridgman solidification of low and highly doped $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ alloys under terrestrial and microgravity conditions. The influence of the solute rejected at the interface on the melt convection is analyzed for low doped alloys ($x = 0.01$) solidified at high growth rates and compared with the solutal effect in the case of concentrated alloys ($x = 0.1$) solidified at $V \approx 1 \mu\text{m/s}$ rate.

A fully numerical transient simulation taking into account the thermal, hydrodynamic and chemical phenomena is performed for the concentrated $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ alloy solidification under mi-

crogravity conditions in order to explain the unexpected Scheil's axial profile of In concentration for the flight sample obtained during STS 78/LMS mission [7].

2. Numerical modeling of vertical Bridgman configuration

2.1. Model

The heat, momentum and solute transport equations written in the dimensionless form with Boussinesq approximation are solved by using the finite element software FIDAP[®]. The computation of temperature, flow and concentration fields is performed for an axisymmetric domain which contains the sample–crucible system. The free-surface technique is employed in order to compute the shape and the position of the solid–liquid interface during solidification. A detailed description of the physical and numerical model used for the Bridgman solidification of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ is given in Ref. [8]. This model is developed in the present paper by taking into account the solute effect on the melt convection. The solute effect is implemented in the simulation by taking into account the solute expansion term in the density formula:

$$\rho = \rho_0[1 - \beta_T(T - T_0) + \beta_C(C - C_0)] \quad (1)$$

where β_T is the thermal expansion coefficient ($\beta_T = 10^{-4} \text{ K}^{-1}$), β_C the solutal expansion coefficient ($\beta_C = 8 \times 10^{-4} \text{ mol\%}^{-1}$) and ρ_0 the density at temperature T_0 and concentration C_0 .

Because the InSb rejected at the solid–liquid interface is heavier than GaSb, the solutal and thermal terms in Eq. (1) have opposite signs. Therefore, it is expected that the thermally driven convection will be damped by solutal effect.

The dependency of the melting point on the solute concentration given by the liquidus curve on the GaInSb phase diagram [9] has been also taken into account in the simulation. In the present analysis, the liquidus curve is approximated by a straight line with the slope m_L :

$$T_L(C_I) = T_L^0 - m_L \times C_I \quad (2)$$

where T_L^0 is the melting point of GaSb and C_L the solute concentration in the liquid at the interface.

The modeling is performed by using the growth conditions of some experimental works on Bridgman solidification of low and highly doped GaInSb alloys [3]. The boron nitride crucible is pulled at the velocity V along the z -axis of a furnace with two heating elements and an adiabatic zone. The $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ sample dimensions are radius $R = 0.6$ cm, length $L = 6$ cm, and the thickness of the crucible is $e = 2$ mm. The axial temperature gradient in the adiabatic zone is $G_T \approx 60$ K/cm. The temperature distribution around the crucible, measured versus time by thermocouples during the experiments [3], has been fitted by using an error function and introduced as thermal boundary condition on the crucible wall. The resulting temperature field in the sample and thermally driven convection in the melt are presented in Fig. 1. It can be observed that the isotherms are curved in the region of the solid–liquid interface because of the mismatch between the thermal conductivities of the melt, crystal and crucible. The isotherm concavity changes in the upper part of the crucible, close to the edge between the adiabatic and the hot zone (see Fig. 1a). This leads to a thermally driven convection characterized by two flow cells which rotate in opposite directions (see Fig. 1b). The results presented in Fig. 1 are carried out from a steady-state computation and used as initial conditions for the transient modeling.

2.2. Thermal convection damping

The purpose of this analysis is to compare the solutal effect on the melt convection for the low $x = 0.01$ and high $x = 0.1$ doped alloys. The results of transient computation for the flow and solute fields in the case of low doped $\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{Sb}$ alloy solidified at $V = 4 \mu\text{m/s}$ are shown in Fig. 2a.

The time needed to establish the small solutal boundary layer can be estimated to $t \approx 600$ s following the analysis described in Ref. [10]. This corresponds to our numerical simulation and the results in Fig. 2 are presented after this transient. At the beginning of the solidification ($t = 625$ s),

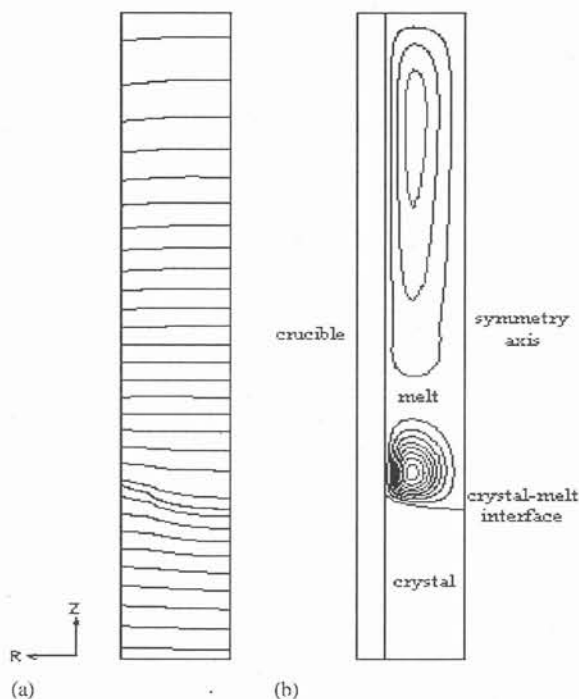


Fig. 1. Numerical results for vertical Bridgman solidification of GaInSb: (a) thermal field in the sample and crucible; (b) thermally driven convection in the melt ($u_{\max} \approx 10^{-3}$ m/s).

the convection is intense with a maximum velocity $u_{\max} = 10^{-3}$ m/s on the symmetry axis of the sample.

The flow cell situated close to the solid–liquid interface has a greater intensity than the upper one and influences the solute distribution in this zone. The fluid rises at the symmetry axis and descends along the crucible wall. The solute field is distorted by convection and the InSb concentration is higher on the symmetry axis than close to the crucible wall. The solute radial gradient that appears close to the interface reduces the density gradient produced by the radial temperature variations and thermally driven convection is damped. As is shown in Fig. 2a, the maximum of the convective intensity moves toward the crucible wall and decreases significantly with time: $u_{\max} = 7 \times 10^{-4}$ m/s at $t = 3750$ s and $u_{\max} = 9 \times 10^{-5}$ m/s at $t = 5625$ s.

The same damping effect is observed for a highly doped $\text{Ga}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{Sb}$ alloy solidified at

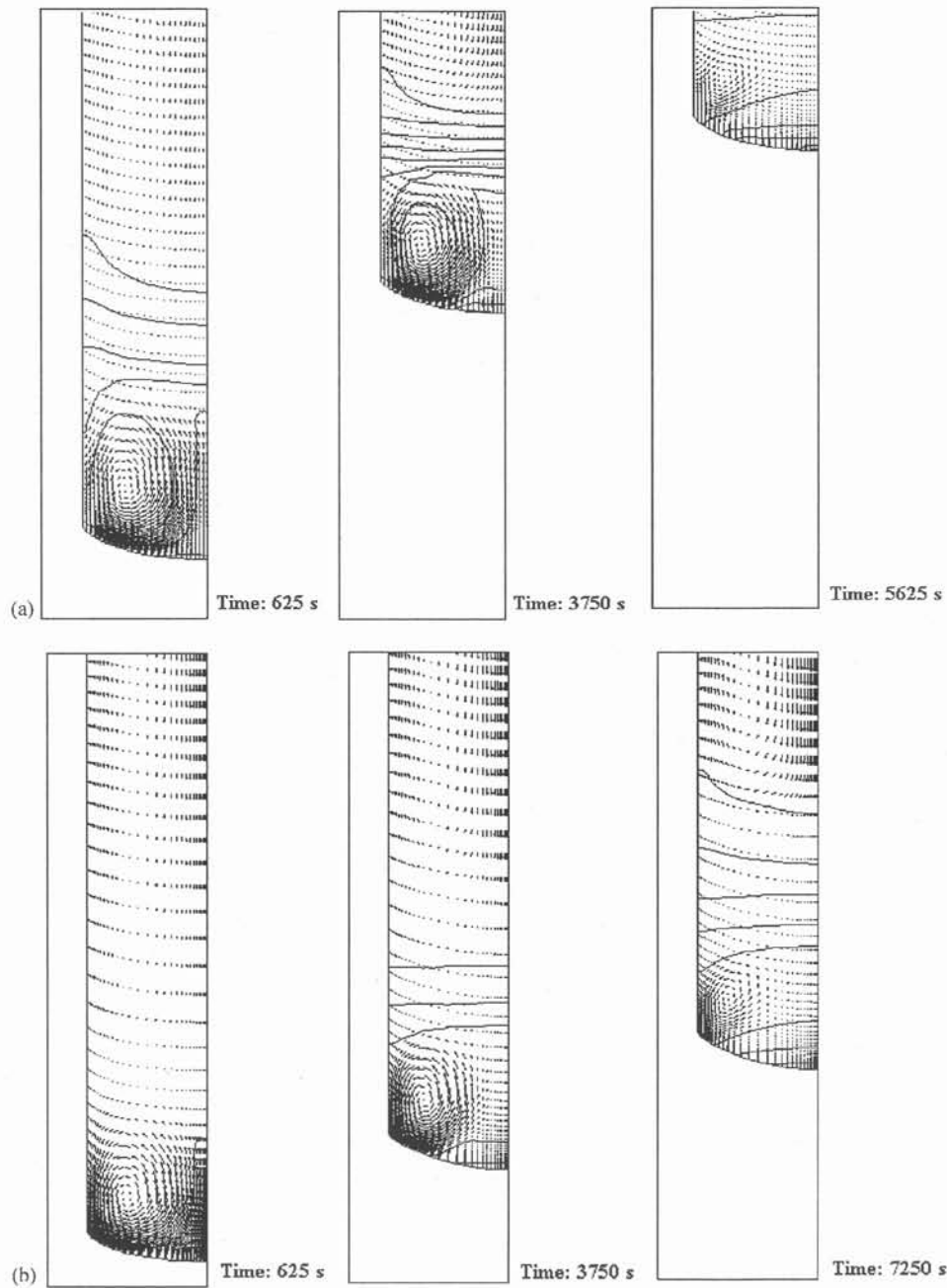


Fig. 2. Evolution of flow field and iso-concentration lines for: (a) $\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{Sb}$ alloy solidified at $V = 4 \mu\text{m/s}$ ($u_{\text{max}} = 10^{-3} \text{ m/s}$, $C_{\text{max}} = 11.6\%$ at time $t = 625 \text{ s}$ and $u_{\text{max}} = 9 \times 10^{-5} \text{ m/s}$, $C_{\text{max}} = 45.5\%$ at time $t = 5625 \text{ s}$); (b) $\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{Sb}$ alloy solidified at $V = 1 \mu\text{m/s}$ ($u_{\text{max}} = 9 \times 10^{-4} \text{ m/s}$, $C_{\text{max}} = 10.14\%$ at time $t = 625 \text{ s}$ and $u_{\text{max}} = 9.8 \times 10^{-5} \text{ m/s}$, $C_{\text{max}} = 13.7\%$ at time $t = 7250 \text{ s}$).

$V = 1 \mu\text{m/s}$ (see Fig. 2b). In this case, the maximum velocity decreases from $u_{\text{max}} = 9 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ at time $t = 625 \text{ s}$ to $u_{\text{max}} = 9.8 \times 10^{-5} \text{ m/s}$

at time $t = 7250 \text{ s}$. However for a $\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{Sb}$ alloy solidified at $1 \mu\text{m/s}$, no solutal damping effect is found.

So, from the numerical modeling, the same solutal damping effect on thermally driven convection is observed for low doped alloys solidified at fast rates or for highly doped alloys solidified at a lower rate.

Indeed, the radial variation of solute concentration at the solid–liquid interface ($\Delta C = C_{\max} - C_{\min}$) depends on the initial concentration in the melt C_0 and also on the growth rate V . This dependency is shown by Coriell's formula for a purely diffusive transport in the melt [11]:

$$\Delta C = C_0(1 - K)f \frac{V}{D} \quad (3)$$

and also by the scaling laws proposed by Kaddeche et al. [12] for the quasi-diffusive and well-mixed state, respectively:

$$\Delta C = 0.64 \times 10^{-5} C_{\text{av}}(1 - K)Pe Gr Sc, \quad (4)$$

$$\Delta C = 1.1 C_{\text{av}}(1 - K)Pe Gr^{-1/9} Sc^{-2/9}. \quad (5)$$

In the above expressions f is the interface deflection measured on the axis, C_0 the initial concentration of the solute in the melt, C_{av} the average value of interfacial concentration which depends on C_0 , K the segregation coefficient and the Peclet, Grashof and Schmidt dimensionless numbers are defined by

$$Gr = \frac{\rho_0^2 \beta_T \Delta T g R^3}{\mu^2}, \quad Pe = \frac{VR}{D}, \quad Sc = \frac{\nu}{D}. \quad (6)$$

So, during the solidification process, same values of ΔC can be obtained for low doped alloys grown at fast rates or for highly doped alloys grown at a lower rate.

A critical value for the growth rate V^{cr} for which the solutal effect on the melt convection must be considered is derived from Eq. (1). The thermosolutal effect becomes significant when the thermal and solutal source terms in the momentum equation have the same order of magnitude:

$$\beta_T(T - T_0) \cong \beta_C(C - C_0). \quad (7)$$

For a vertical Bridgman configuration the fluid flow in the region of the interface is driven by the radial temperature variation, which is given by

$$\Delta T = fG_L, \quad (8)$$

where G_L is the axial temperature gradient in the liquid at the solid–liquid interface.

The solutal source term depends on the radial variation of the solute concentration. The formula used for the radial difference ΔC depends on the transport regime in the melt: Coriell's formula Eq. (3) which describes a diffusive regime and Kaddeche's formulas (Eqs. (4) and (5)) for a convecto-diffusive and well-mixed regime, respectively.

In the case of a diffusion-controlled regime in the melt, by introducing expressions (3) and (8) in Eq. (7), a simple formula is obtained for the critical value of the growth rate leading to a significant solutal effect:

$$V^{\text{cr}} = \frac{\beta_T G_L D}{\beta_C(1 - K)C_0}. \quad (9)$$

For a convecto-diffusive regime, by using relations (4) and (8), Eq. (7) gives

$$V^{\text{cr}} = \frac{D\nu^2}{0.64 \times 10^{-5} \beta_C(1 - K)gR^4 C_{\text{av}}}, \quad (10)$$

C_{av} is the average solute concentration in the melt at the interface, which varies during the solidification between C_0 and C_0/K_{eff} , where the effective segregation coefficient is given by $K_{\text{eff}} = K/(1 - (1 - K)\Delta)$.

In the case of a well-mixed regime, from Eqs. (5), (8) and (7), it is found

$$V^{\text{cr}} = \frac{\beta_T f G_L D}{1.1 \beta_C(1 - K)RGr^{-1/9}Sc^{-2/9}C_{\text{av}}} \quad (11)$$

with C_{av} following Scheil's law.

The thermosolutal effect must be considered for $V \geq V^{\text{cr}}$. For the present problem, in the case of concentrated alloy ($C_0 = 10\%$), Kaddeche's [12] formula for the convecto-diffusive parameter, $\Delta = 13.2Pe(Gr Sc)^{-1/3}$, gives $\Delta \cong 0.1$, which corresponds to a well-mixed regime in the melt. From Eq. (11) with a growth rate $V = 1 \mu\text{m/s}$, the solutal effect becomes effective after a solidified fraction $f_s \approx 0.22$ which corresponds to a time of $t \approx 5600$ s, in agreement with our simulation.

In the case of low doped alloy ($C_0 = 1\%$), the convecto-diffusive parameter computed from Kaddeche's formula, $\Delta \cong 0.6$, corresponds to a convecto-diffusive regime in the melt. But, the

solotal effect, even small, leads to a decrease of the convection intensity and a transition to a diffusive regime is observed during the solidification. So, in this case, if relation (9) is used, a critical value of the growth rate $V^{cr} \approx 4.2 \mu\text{m/s}$ is obtained, which is in agreement with our simulation.

2.3. Radial segregation and interface curvature

Therefore, the solotal effect is not necessarily negligible in the case of low doped alloys solidified at high pulling rates. From the transient modeling it is found that the damping of the melt convection leads to an increase of radial segregations. The crystals grown in these conditions are characterized by large chemical heterogeneities in agreement with experiments on $\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{Sb}$ grown at $V = 7 \mu\text{m/s}$ (ΔC increases to 0.6 mol%) [13].

In the case of the concentrated alloys, the intensity of the convection in the vicinity of the interface decreases from $u_{\text{max}} \approx 10^{-3}$ to $\approx 10^{-4}$ m/s (see Fig. 2b). Because of the poor mixing of the solute at the interface, the radial segregation ($\delta C = \Delta C/C_{\text{av}}$) increases when the intensity of convection decreases (see Fig. 3a). At time $t = 7250$ s, the low level of convection indicates that a diffusive controlled regime is established in the melt. In this case, the iso-concentration lines become almost flat and the radial variation of the solute concentration depends only on the interface deflection. In addition, because of the melting point dependency on the interface composition (see Eq. (2)), the solidification temperature at the symmetry axis decreases more than close to the crucible wall, and this leads to an increase of the interface curvature. So after the time $t = 7250$ s, the increase of the radial segregation is explained by the increase of the interface deflection.

The numerical results which show the evolution of the interface shape for a fraction solidified $f_S = 0.22$ in the case of the $\text{Ga}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{Sb}$ alloy are presented in Fig. 3b. The transient simulation shows a significant increase of the radial segregation and interface curvature all along the solidification process of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ ($x = 0.1$ and 0.2) alloy, as is also observed during the experiments [3].

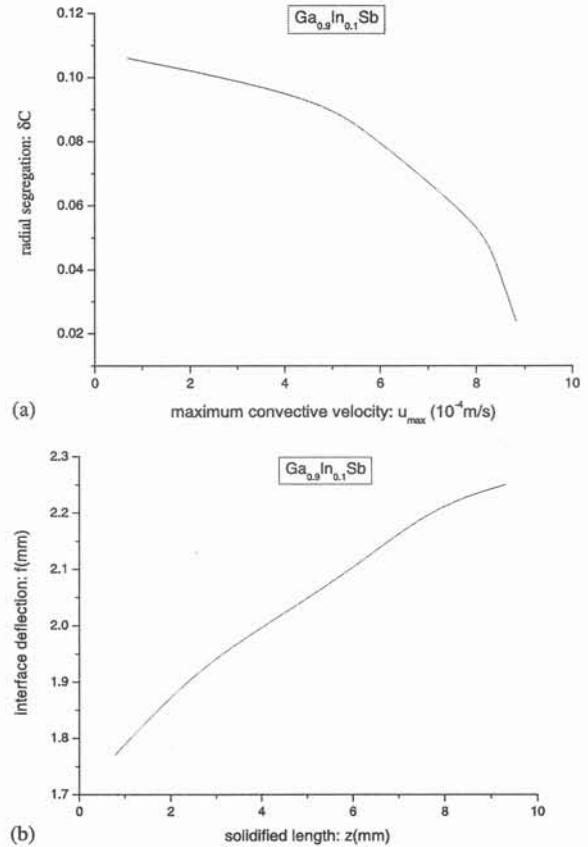


Fig. 3. Evolution of the radial segregation as a function of maximum convective velocity ($\text{Ga}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{Sb}$). Evolution of interface deflection as a function of solidified length ($\text{Ga}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{Sb}$).

3. Horizontal Bridgman solidification under microgravity conditions

In this paragraph, the solotal effect on the melt convection is investigated in order to explain the typical Scheil's axial segregation profile obtained for the Bridgman solidification of a concentrated $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ sample during the LMS Spacelab mission [7]. The experimental setup contains two crucibles made of boron nitride and silica, which have been used to study the crucible sample interactions. In the present paper, the simulation is restricted to the boron nitride part (sample diameter $H = 12$ mm, sample length $L = 60$ mm and crucible thickness $e = 2$ mm). The axial temperature gradient in the adiabatic zone of the

furnace is $G_T \approx 60$ K/cm, and the pulling rate is $V = 1.2$ $\mu\text{m/s}$. The temperature profile around the crucible wall, measured by thermocouples during the solidification is used as boundary condition for the energy equation.

The main purpose of this model is the analysis of the solutal effect on the thermally driven convection in the real conditions of a space experiment performed at $g \approx 10^{-6}g_0$. At this gravity level, according to Ref. [14], the 2D and 3D calculations revealed no significant differences in the solute distribution, so a 2D (parallel plates) transient model has been used in our numerical

simulation. Marangoni convection is not relevant, because under μg conditions, it is well established that the dewetting phenomenon creates a free surface with a typical dimension of some tens of μm [7,15] not likely to produce a significant fluid velocity.

The results presented in Fig. 4a are computed for the gravity acceleration $g = 2 \times 10^{-6}g_0$, which is the average steady-state value perpendicular to the crucible horizontal axis, estimated from the measurements performed onboard Spacelab [16]. The flow field is characterized by one single cell rotating in a counterclockwise manner with a

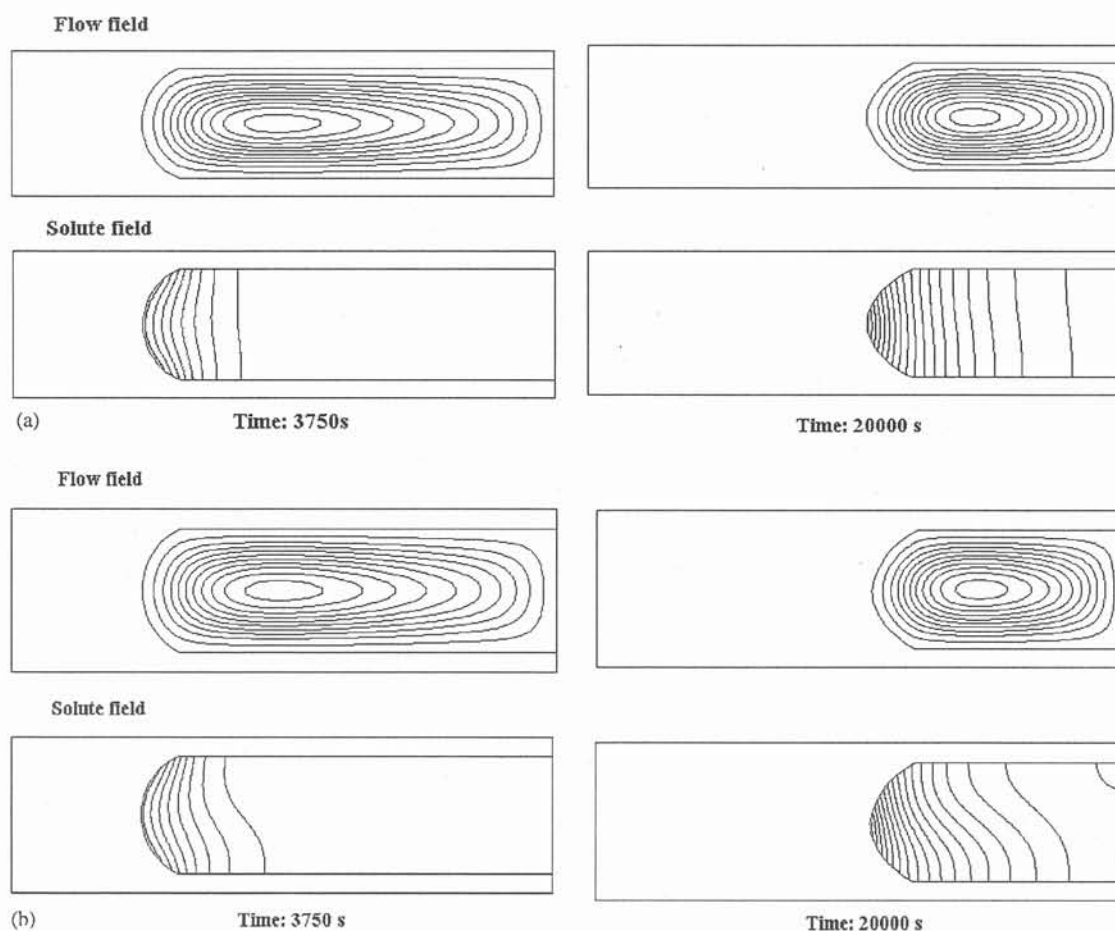


Fig. 4. Numerical results for horizontal Bridgman solidification of concentrated $\text{Ga}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{Sb}$ alloy under microgravity conditions. (a) Evolution of velocity field and iso-concentration lines at $g = 2 \times 10^{-6}g_0$: $u_{\text{max}} = 0.39 \times 10^{-6}$ m/s, $C_{\text{max}} = 10.9\%$ at time $t = 3750$ s and $u_{\text{max}} = 0.43 \times 10^{-6}$ m/s, $C_{\text{max}} = 15.7\%$ at time $t = 20,000$ s. (b) Evolution of velocity field and iso-concentration lines at $g = 2 \times 10^{-5}g_0$: $u_{\text{max}} = 3.8 \times 10^{-6}$ m/s, $C_{\text{max}} = 10.8\%$ at time $t = 3750$ s and $u_{\text{max}} = 4 \times 10^{-6}$ m/s, $C_{\text{max}} = 15.6\%$ at time $t = 20,000$ s.

maximum velocity magnitude $u_{\max} \approx 0.4 \times 10^{-6}$ m/s. The iso-concentration lines are slightly deformed by the convection and the concentration increases on the bottom side of the interface. The analysis of the melt flow evolution shows an inverse but lower solutal effect on the melt convection as compared to the vertical Bridgman configuration. A small increase of the convection intensity is due to the heavier solute rejected at the interface, which moves toward the bottom side of the sample: $u_{\max} = 0.39 \times 10^{-6}$ m/s at time $t = 3750$ s and $u_{\max} = 0.42 \times 10^{-6}$ m/s at time $t = 10,000$ s. These results are also in agreement with theoretical predictions of the ratio between the velocity due to solutal convection U_C and the velocity due to thermal convection U_T [17,18]:

$$\frac{U_C}{U_T} = \frac{\beta_C(1-K)C_1D}{4\beta_TGR^2V}\Delta^2 \quad (12)$$

which gives a value $U_C/U_T \approx 10^{-2}$ for our configuration.

In the above relation D is the diffusion coefficient and G is the longitudinal thermal gradient. The convecto-diffusive parameter Δ and the concentration C_1 are given by the following expressions:

$$\Delta = 3.6Pe(Gr Sc)^{-1/3}, \quad (13)$$

$$C_1 = \frac{C_0}{1 - (1-K)\Delta}. \quad (14)$$

By increasing the gravity level to $g = 2 \times 10^{-5}g_0$, the maximum convective velocity increases up to $u_{\max} \approx 4 \times 10^{-6}$ m/s and the iso-concentration lines are more distorted by convection (see Fig. 4b).

The axial profile of the In concentration in the crystal carried out from experiment [7] and numerical simulation are represented in Fig. 5a ($g = 2 \times 10^{-6}g_0$). Tiller's theoretical profile for a purely diffusive regime and the Scheil's law for a well-mixed regime are also reported on the figure.

Both experimental and numerical results show a Scheil's profile, which characterize a full mixing regime in the melt. The axial distribution of the solute is practically unchanged for this solidified fraction if the gravity level is increased to $g = 2 \times 10^{-5}g_0$. So, the variation of the residual

gravity from 2×10^{-6} to $2 \times 10^{-5}g_0$ has not a significant effect on the axial chemical segregations in the GaInSb sample.

The radial distribution of In in the solidified sample, respectively, the numerically computed solute distribution in the solid at the interface, is shown in Fig. 5b. A maximum of solute concentration can be observed close to the sample centerline. Both figures also show a non-symmetrical segregation with different compositions at the sides. The experimental radial segregation defined as $\delta C = \Delta C/C_{av}$, varies between 0.15 and 0.25 which is in agreement with the numerical results ($\delta C = 0.15$ at time $t = 20,000$ s for $g = 2 \times 10^{-6}g_0$ and $\delta C = 0.25$ for $g = 2 \times 10^{-5}g_0$). This radial profile of solute concentration influences the shape of the solid-liquid interface because of the melting point dependency on the interface composition. Therefore, the interface is not symmetrical about the horizontal axis, but this deformation is small because of the small difference between the solute concentration at the sample sides (see experimental and numerical results presented in Fig. 5b). The interface deflection increases during the solidification but this effect is reduced as compared to vertical Bridgman configuration. This can be explained by the level of convection which remains almost constant during the horizontal Bridgman solidification of concentrated alloys, while a strong damping of the melt convection has been observed in the case of vertical Bridgman configuration. In this way, the radial segregation is maintained at relatively lower values ($\delta C = 0.2$) and the interface deflection is limited to values less than 5 mm.

Because of the variation of the interface temperature as a function of solute concentration, the interface velocity is reduced to $V_1 \approx 0.9 \mu\text{m/s}$, compared to the pulling rate $V = 1.2 \mu\text{m/s}$.

4. Conclusions

The solutal effect on the melt convection has been numerically investigated in relation with experiments on Bridgman solidification of low and highly doped $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ alloys. From the transient modeling of the heat, momentum and

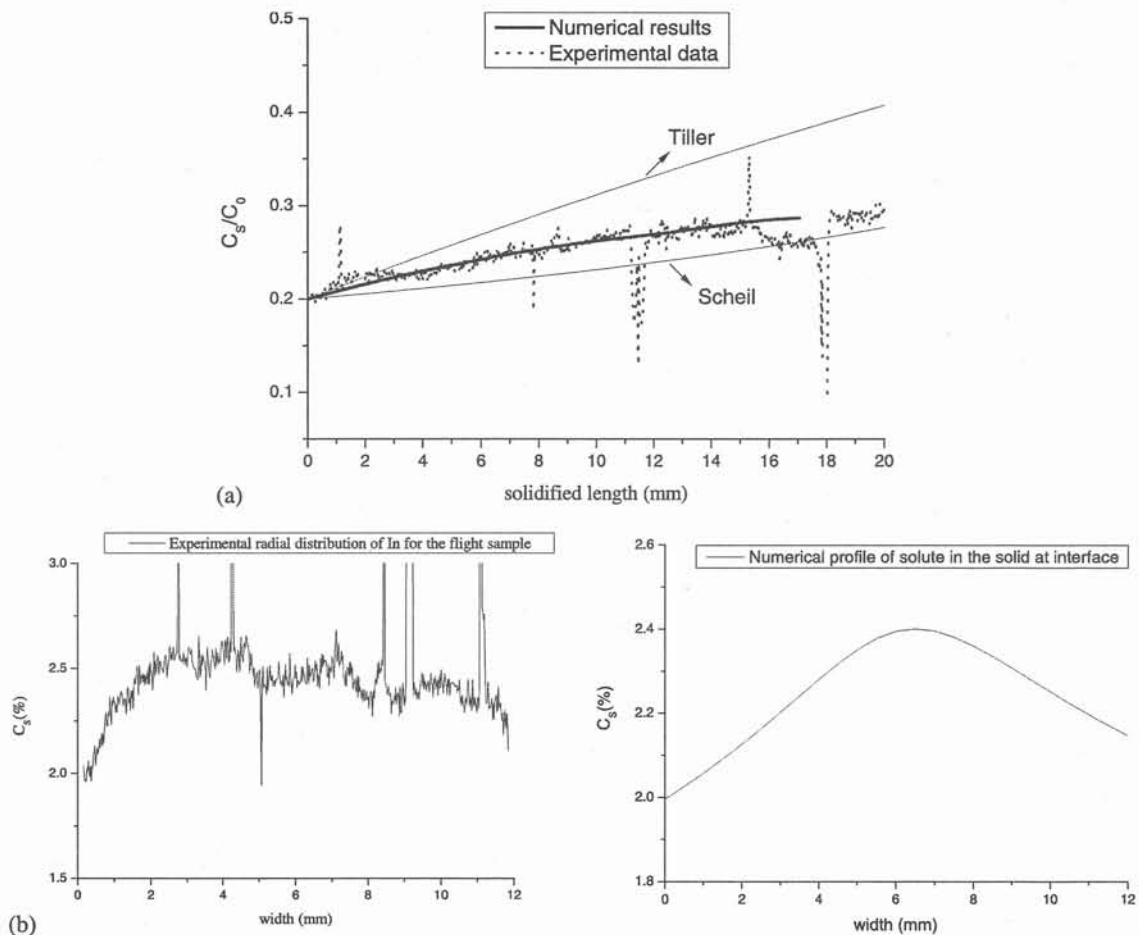


Fig. 5. (a) Comparison of axial distribution of solute (In) in the solid sample carried out from experiment and from numerical modeling at $g = 2 \times 10^{-6} g_0$ with Tiller's and Scheil's theoretical profiles. Growth rate: $V = 1.2 \mu\text{m/s}$, initial solute concentration: $C_0 = 10\%$. (b) Experimental radial distribution of In in the solid sample and numerically computed solute profile in the solid at the interface for a solidified length of 6 mm.

species transport it is found that, in the case of vertical Bridgman configuration, the heavier InSb solute rejected at the interface leads to a continuous damping of the thermally driven convection. The modeling of low doped alloy solidification shows that the solutal effect cannot be neglected for high pulling rates. It should be reminded that the morphological interface stability criterion allows great values of the pulling rate for low doped alloys (as for example $V_{\text{max}} \approx 10 \mu\text{m/s}$ for a $\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{Sb}$ alloy solidified in a thermal gradient

$G_T \approx 50 \text{ K/cm}$); however, the use of such high rates is not advisable for the experiments because, after the damping of the melt convection, the poor mixing of solute at the interface leads to a strong increase of the radial and axial chemical segregations in the samples grown in such conditions.

In the case of concentrated alloys solidified at $V = 1 \mu\text{m/s}$, this effect becomes dramatic because of the dependency of the melting point on the interface composition which produces a significant increase of interface curvature.

Analytical expressions to compute a critical value of the growth rate V^{cr} , for which the thermosolutal effect must be considered, have been proposed. Because the damping of the thermally driven convection has undesirable effects on the crystals quality, this phenomenon can be avoided if the condition $V < V^{\text{cr}}$ is respected.

The modeling performed for the horizontal Bridgman solidification of concentrated GaInSb alloys under microgravity conditions shows an inverse but lower solutal effect on the melt convection, leading to a small increase of the flow intensity during the solidification. The solute distribution in the sample and the interface shape are essentially affected by the thermal convection which depends on the gravity level. From the numerical simulation it is found that a modification of g values between 2×10^{-6} and $2 \times 10^{-5} g_0$, which is the gravity level measured onboard Spacelab during STS 78/LMS mission, has no significant influence on the chemical segregations in the solidified sample, and residual accelerations lower than $10^{-7} g_0$ are necessary to get diffusive conditions.

Acknowledgements

This research was supported by the European Community, through the INCO Strategic Action on Training and Excellence Program, contract number ICA1-CT-2002-70011, through the TPV Cell Research and Training Network no. HPRN-CT-2001-00199 and through the CNES DAR no. 4800000061.

References

- [1] D.H. Kim, R.A. Brown, J. Crystal Growth 96 (1989) 609.
- [2] D.H. Kim, R.A. Brown, J. Crystal Growth 114 (1991) 411.
- [3] N. Duhanyan, Etude des segregations solutales a l'interieur de l'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ en cours de solidification directionnelle en front plan suivant la methode de Bridgman, Ph.D. Thesis, University Paris-VI, 1998 (in French).
- [4] F.Z. Haddad, J.P. Garandet, D. Henry, H. BenHadid, J. Crystal Growth 230 (2001) 188.
- [5] W. Seifert, P. Reinshaus, Cryst. Res. Technol. 35 (1) (2000) 5.
- [6] H. Hiraoka, K. Ikegami, T. Maekawa, S. Matsumoto, S. Yoda, K. Kinoshita, J. Phys. D 33 (2000) 1.
- [7] N. Duhanyan, C. Marin, J. Abadie, M. Chaudet, E. Dieguez, T. Duffar, Micogravity Sci. Technol. XI/4 (1997) 187.
- [8] C. Stelian, T. Duffar, I. Nicoara, J. Crystal Growth 255 (2003) 40.
- [9] I. Ansara, M. Gambino, J.P. Bros, J. Crystal Growth 32 (1976) 101.
- [10] J.P. Garandet, S. Corre, S. Kaddeche, T. Alboussiere, J. Crystal Growth 209 (2000) 970.
- [11] S.R. Coriell, R.F. Sekerka, J. Crystal Growth 46 (1979) 479.
- [12] S. Kaddeche, J.P. Garandet, C. Barat, H. Ben Hadid, D. Henry, J. Crystal Growth 158 (1996) 144.
- [13] C. Barat, Origines thermiques et convectives des segregations solutales dans des alliages semiconducteurs solidifies directionnellement, Ph.D. Thesis, Univ. Rennes, 1995 (in French).
- [14] J.I.D. Alexander, J. Ouzzami, F. Rosenberger, J. Crystal Growth 97 (1989) 285.
- [15] T. Duffar, P. Boiton, P. Dussere, J. Abadie, J. Crystal Growth 179 (1997) 397.
- [16] R. Hakimzadeh, et al., Summary report of mission acceleration measurements for STS-78, NASA Technical Memorandum 107401, 1996, p. 37.
- [17] T. Alboussiere, A.C. Neubrand, J.P. Garandet, R. Moreau, J. Crystal Growth 181 (1997) 133.
- [18] T. Duffar, J.P. Garandet, Micogravity Sci. Technol. XI/2 (1998) 69.

[A3] C. Stelian, T. Duffar

**Numerical analysis of solute distribution and interface stabilization during experimental Bridgman growth of concentrated GaInSb alloys,
Journal of Crystal Growth, 275/1-2 (2005) e 585-594.**



Numerical analysis of solute distribution and interface stabilization during experimental Bridgman growth of concentrated GaInSb alloys

Carmen Stelian^{a,b,*}, Thierry Duffar^b

^a*Department of Physics, West University of Timisoara, Bd.V.Parvan, No. 4, 1900 Timisoara, Romania*

^b*EPM, ENSHMG, BP-95, 38402 St.Martin d'Hères, France*

Available online 10 December 2004

Abstract

Numerical simulation is used in order to study the solute segregation and morphological stability of the solid–liquid interface during Bridgman solidification of concentrated $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ ($x = 0.1$ and 0.2) alloys. Experimental works on the crystal growth of the concentrated GaInSb alloys by using a Bridgman–Stockbarger furnace, have shown a large increase of chemical segregations and solid–liquid interface curvature during the solidification process. These phenomena are studied by using a transient numerical modeling of the heat, momentum and mass transfer which occur during the crystal growth process. From the numerical simulation it is found a strong damping of the thermally driven convection by the solutal effect, which depends on the growth parameters. This leads to a significant increase of the radial segregation, and consequently, because of the dependency of the melting temperature on the concentration, of the interface curvature. In the case of the highly concentrated $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Sb}$ alloy, the solutal effect is very strong and a morphological destabilization of the solid–liquid interface occurs close to the beginning of the solidification.

Analytical calculations are derived by taking into account the solutal effect on the interface curvature and a semi-empirical formula which describes the evolution of the interface deflection during the growth process is proposed. It is found that the proposed formula is verified by both numerical and experimental results and can predict the occurrence of the interface morphological destabilization.

Experimental and numerical results for the solute distribution in the crystals and interface deflection are compared with the analytical predictions in order to give an explanation of the physics involved during the growth of GaInSb concentrated alloys.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 64.70.Dv; 07.05.Tp

Keywords: A1. Computer simulation; A1. Segregation; A2. Bridgman technique; B2. Semiconducting III–V materials

*Corresponding author. Department of Physics, West University of Timisoara, Bd.V.Parvan, No. 4, 1900 Timisoara, Romania.
E-mail address: carmen_stelian@yahoo.com (C. Stelian).

1. Introduction

The growth of III–V and II–VI concentrated semiconductor alloys, as for example GaInAs, GaInSb, HgCdTe, by the Bridgman method has been investigated in Refs. [1–3]. The experimental work has been coupled with numerical [4–7] and theoretical [8,9] analysis in order to understand the physical phenomena involved in the directional solidification of these alloys. Among those alloys, the pseudo-binary semiconductor GaSb–InSb is an important material for optoelectronic applications as photodetectors and thermophotovoltaic cells. In the latter case, highly doped crystals ($x > 0.1$) are needed, which are in general difficult to obtain, because of the high chemical segregations and interface curvatures which occurs during Bridgman solidification of these alloys, which furthermore generate structural defects [10,11].

Two experiments of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ ($x = 0.1$ and 0.2) solidification have been performed in a Bridgman–Stockbarger furnace with three thermal zones [10]. A schematic description of this furnace, which contains a heating element and a cooling zone separated by an adiabatic zone, is presented in the Fig. 1a. Two crucibles made of boron nitride (BN) and silica (SiO_2) were used in order to change the thermal interface deflection during the solidification. A polycrystalline seed which is not melted is used for the growth initiation and avoiding undercooling. The axial thermal gradient produced in the adiabatic zone is $G_T \approx 60 \text{ K/cm}$ and the pulling rate of the furnace is $V = 1.1 \mu\text{m/s}$. A set of complex measurements have been performed during and after the experiments. The temperature evolution with time around and along the crucibles was measured by using a set of 9 thermocouples. An electrical marking of the solid–liquid interface shape is performed during the solidification, by applying electrical pulses every 30 min (Peltier effect). After experiment, the interface is visualized as a thin line visible on the polished-etched surface of the longitudinally cut crystal. The axial and radial distribution of the solute (In) in the crystals was measured by using the electron microprobe method [10].

Experimental results obtained for the growth of GaInSb alloy with 10% initial concentration of In

in the liquid sample (GM10% experiment) show a strong increase of the interface deflection and radial segregations for the BN part of the crucible and a more reduced increase of these quantities for the silica part of the crucible. The solid–liquid interface is destabilized after a growth distance of about 35 mm as is shown in the Fig. 1b. These phenomena are amplified in the case of $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Sb}$ solidification (GM20% experiment), where huge interface curvatures and chemical heterogeneities are observed. The interface morphological destabilization occurs after a growth distance of 8 mm in the BN part of the crucible (see Fig. 1b).

In this paper a simulation of the heat, momentum and mass transfer in these experiments is presented and the experimental results are discussed and explained with the help of the numerical results.

2. Physical and numerical model

The numerical modeling is performed for an axisymmetric domain which contains the sample–crucible system. The growth parameters for GM10% and GM20% experiments, introduced in the simulation, are given in the Fig. 1a caption, and the thermocouple measurements are used as transient conditions at the domain boundaries.

The equations describing the heat, momentum and solute transport during the solidification are solved by using the finite element commercial code FIDAP[®].

At the solid–liquid interface the thermal flux balance and solute balance are described by

$$(k_s \nabla T|_s - k_L \nabla T|_L) \vec{n} = \rho_s \cdot \Delta H \cdot (\vec{V} \cdot \vec{n}), \quad (1)$$

$$D \nabla C|_L \vec{n} = (1 - K)(\vec{V} \cdot \vec{n}) C_L. \quad (2)$$

The solutal effect on the melt convection is introduced in the momentum equation by taking into account the solutal term in the density formula:

$$\rho = \rho_0 [1 - \beta_T (T - T_0) + \beta_C (C - C_0)]. \quad (3)$$

The variation of the melting point as function of the interface concentration is also taken into

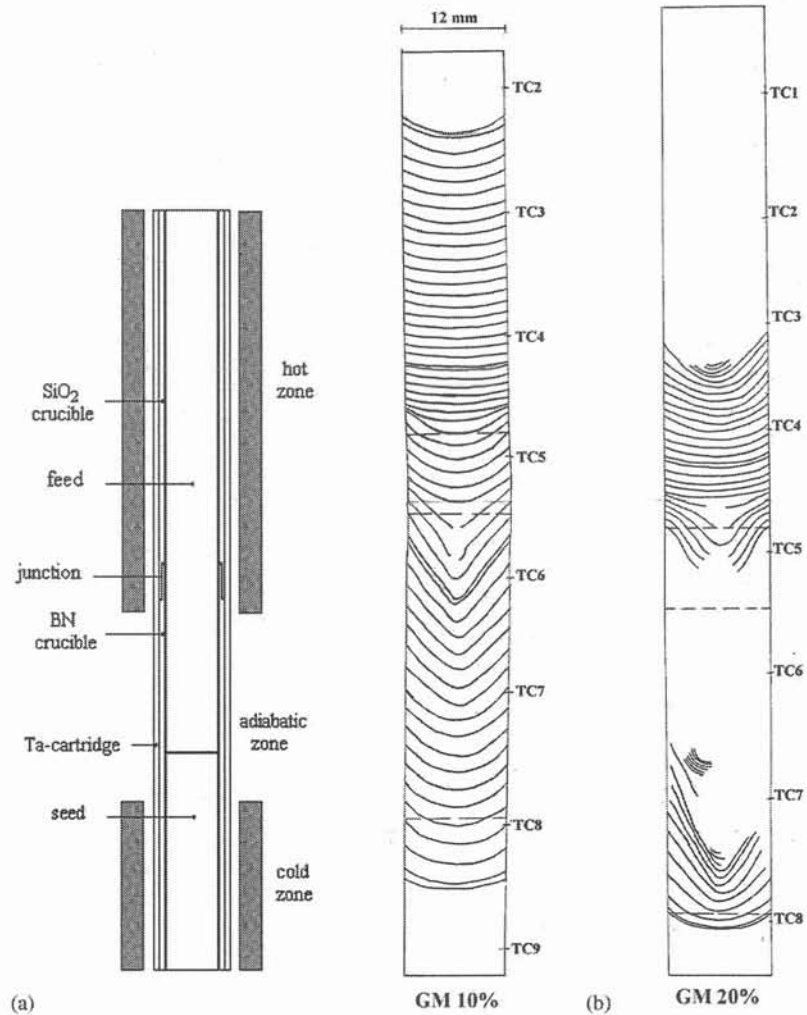


Fig. 1. (a) Bridgman configuration. Sample diameter: 1.2 cm; sample length: 12 cm, dont 1.5 cm of seed; crucible diameter: 1.6 cm; BN crucible length: 6 cm; Silica crucible length: 6 cm; Length of BN and SiO₂ crucibles junction: 1 cm. (b) Evolution of the solid–liquid interface shape during the solidification (GM10% and GM20% experiments).

account by considering a linear dependence:

$$T_S(C) = T_S^0 - m_L C_1. \quad (4)$$

T_S^0 is the melting point of the pure material (GaSb) and m_L is the slope of the liquidus curve in the GaInSb phase diagram [12].

A detailed description of the physical and numerical model used for the simulation of Ga_{1-x}In_xSb Bridgman solidification is given in Refs. [13,14].

3. Results and discussion

3.1. Damping of the melt convection

The melt convection is driven by both thermal and solutal gradients as can be seen from Eq. (3). When the solidification process is started, a thermal convective cell appears in the vicinity of the solid–liquid interface, because of the radial variation of the temperature in this region (see Fig. 2a). The fluid rises on the symmetry axis and goes

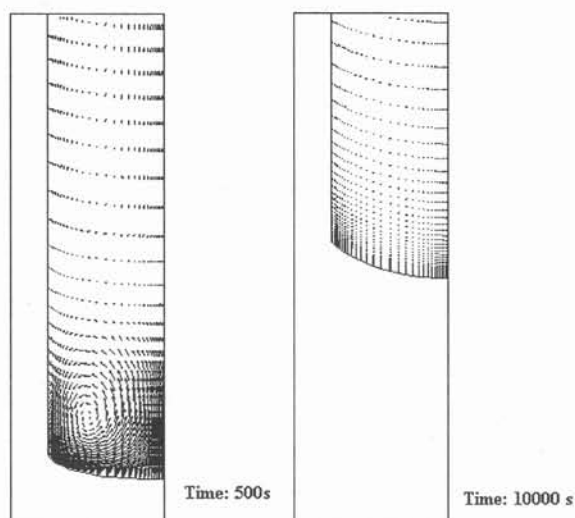


Fig. 2. Damping of the melt convection in the case of the GM10% experiment. Maximum convective velocity: $u_{\max} = 1.2 \times 10^{-3}$ m/s at time $t = 500$ s and $u_{\max} = 3 \cdot 10^{-4}$ m/s at time $t = 10\,000$ s.

down along the crucible wall. The solute is transported by the convection and the concentration increases at the sample center, compared to the sample sides. Because the solute (InSb) is heavier than GaSb, this radial concentration gradient has a stabilizing effect on the fluid flow, and the thermally driven convection is damped (see Fig. 2b). As it is shown in the Fig. 2, after an initial transient, the convection is damped in the vicinity of the interface in the case of GM10% experiment. In the GM20% experiment, where the interface curvature increases quickly, the convection is damped at the center of the sample and a small flow cell remains located near the crucible wall in the vicinity of the interface. The initial transient depends on the growth rate and on the sample concentration. As it is shown in Ref. [14] the damping of the melt convection is effective when the concentration in the melt at the interface becomes

$$C_1 = \frac{\beta_T f G_L D}{1.1 \beta_C (1 - K) R Gr^{-1/9} Sc^{-2/9} V}, \quad (5)$$

where C_1 , f , R , G_L , K , β_T , β_C , D are the solute concentration at the interface, interface deflection, sample radius, thermal gradient in the liquid,

segregation coefficient, thermal expansion coefficient, solutal expansion coefficient, and diffusion coefficient, respectively. Gr and Sc are the Grashoff and Schmidt numbers.

The results obtained from the Eq. (5) in agreement with numerical simulation show an effective damping of the convection in the vicinity of the interface after a growth distance $z_D \approx 10$ mm in the case of the GM10% experiment and for a solidified length $z_D \approx 3$ mm in the case of the GM20% experiment.

3.2. Axial segregation

The experimental profiles of the solute (In) in the crystals, measured on the symmetry axis and on the sample side for both GM10% and GM20% experiments are shown in the Fig. 3. In the case of the GM10% experiment, it can be observed a significant increase of the In concentration on the symmetry axis for the sample grown in the BN crucible (see Fig. 3a). The solid–liquid interface is morphologically destabilized after a growth distance of $z \approx 35$ mm, however only to the axis, and the destabilized growth occurred on a distance of about ≈ 15 mm, which corresponds to the end part of the BN crucible and to the junction between the BN and silica crucibles. During the destabilized growth, the axial concentration profile shows a decrease of solute concentration in the vicinity of the growth front. After that, the controlled growth is restarted in the silica crucible with an axial distribution following a Scheil's law. The longitudinal profile of In measured on the sample sides shows a different behavior which is closed to a Scheil's distribution for both BN and silica crucibles. In this case, the increase of the solute concentration during the solidification is reduced compared to the axial case. In parallel to the solute concentration increase, the interface velocity decreases, as observed experimentally and explained numerically.

Similar phenomena are observed for the GM20% experiment, where the axial profile of the solute shows a strong increase of In concentration for both BN and silica crucibles, and the interface is more quickly destabilized: after a growth distance $z \approx 8$ mm in the BN crucible and

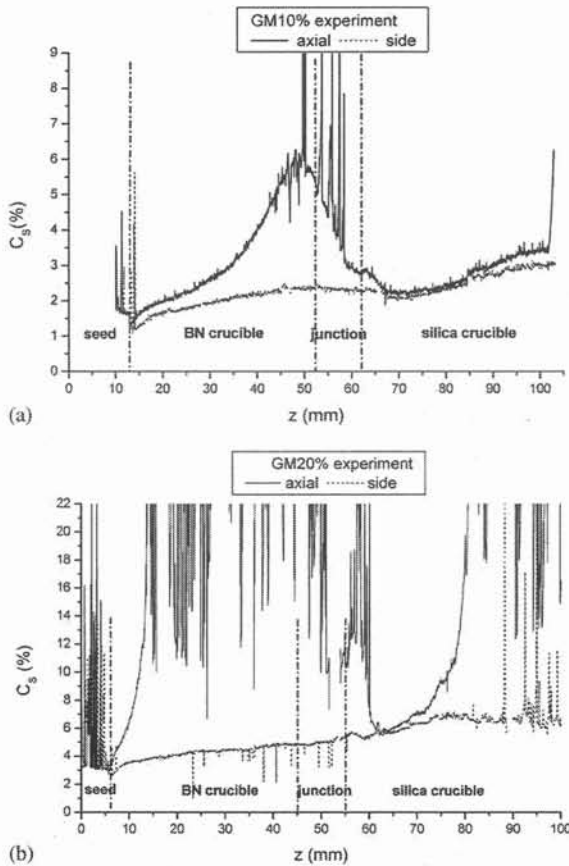


Fig. 3. Experimental profiles of solute (In) in the crystals, measured on the symmetry axis and on the sample side for: (a) GM10% experiment, (b) GM20% experiment.

$z \approx 20$ mm in the silica crucible. The measured profiles of In concentration in the sample, show a complicated behavior and it is difficult to give a physical explanation, especially for the huge increase of the axial solute concentration corresponding to the BN part of the crucible, which cannot be fitted by using the classical Tiller's or Scheil's laws.

As it is shown in the paragraph 3.1, the solute rejected at the solid–liquid interface leads to the damping of the melt convection at the center zone of the sample and only a small convective loop remains located near the crucible wall in the case of the GM20% experiment. Therefore, the solute is mixed by the convection only on the sample sides. Thus the In distribution along the sample

sides, can be explained by Scheil's law, which describes a convecto-diffusive regime located near the crucible wall.

On the sample axis, the damping of the melt convection leads to a transition from a convective regime to a quasi-diffusive regime. After this transition, a diffusive layer with thickness D/V is build up in the liquid near the interface (see Fig. 4a).

In the Fig. 4, the axial distribution of the solute in the liquid sample is related to the velocity field in the melt at time 20 000 s. Two convective loops can be observed, produced by the radial thermal gradients in the liquid sample. In the vicinity of the crucibles junction, because of a large difference between the thermal conductivities of silica and boron nitride crucibles, the isotherms change their concavity and a counterclockwise cell flow rises in this region. The second, clockwise, convective loop appears in the silica crucible, because the heat enter in the system laterally there, and mixes the solute in this region. As can be seen in the Fig. 4,

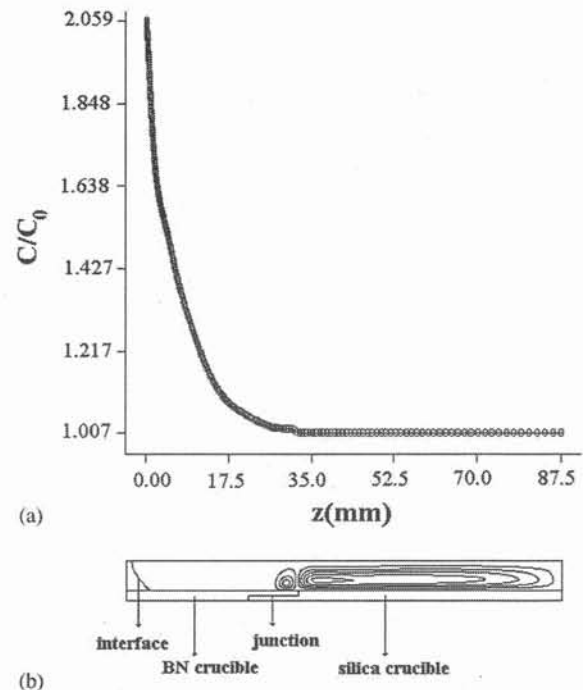


Fig. 4. (a) Axial profile of the solute in the melt, (b) flow field in the melt. (time: 20 000 s).

the composition of the liquid sample in the silica crucible remains almost constant ($C \approx C_0$) during the solidification of the sample contained in the BN crucible.

The numerical results show that the convective loop situated at the crucible junction acts as a buffer for the solute. As far as the difference in solute concentration between the junction loop and the loop in the silica remains small, the

diffusive exchange between the two loops is low and the concentration in the silica sample is not changed. Then, in the major part of the solidification in the BN crucible, the junction region can be considered as a barrier to the solute mixing with liquid in the silica crucible. Consequently, the increase of the axial concentration when the diffusive layer is adjacent to the crucible junction, can be explained (see Fig. 5). This happens after a

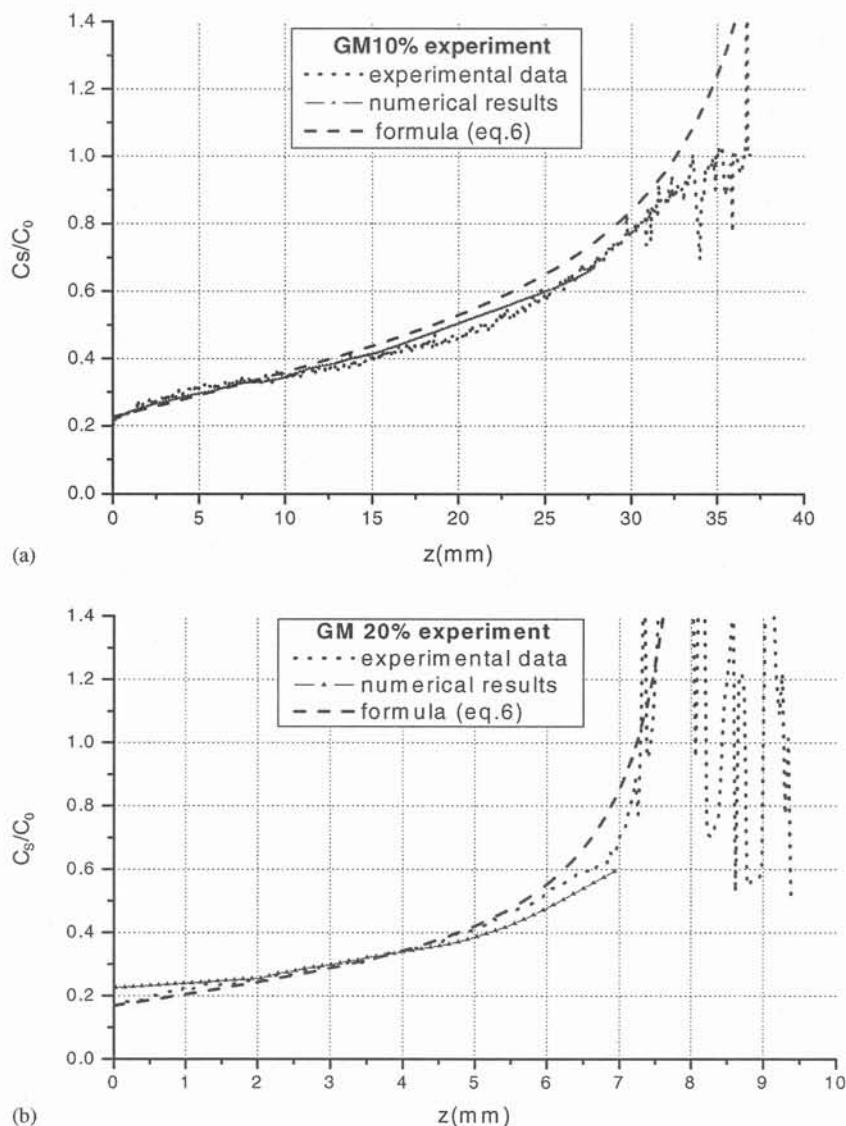


Fig. 5. Comparison between experimental data, numerical results and formula (6) for the axial distribution of solute in the sample solidified in BN crucible: (a) GM10% experiment, (b) GM20% experiment.

growth distance $z \approx 35$ mm in the case of the GM10% experiment, for which the thickness of the diffusive layer is $D/V \approx 10$ mm and after a growth distance $z \approx 8$ mm in the case of the GM20% experiment, with a larger diffusive layer ($D/V \approx 30$ mm) due to the interface velocity decrease during the solidification. Because the solute concentration increases, the interface reaches morphological destabilization before the junction. It is only at the junction or just after it, because of the strong convection, that the solute is well mixed and the axial concentration decreases. After that, the controlled growth is restarted in the silica crucible.

The experimental axial profile of solute concentration in the GM10% and GM20% samples solidified in the BN part of the crucible, can be fitted by using a power law:

$$C_S(z) = a(1 - bz)^c, \quad (6)$$

where a , b and c are coefficients given by the fitting.

The evolution of the solute concentration in the melt at the interface, will be given by

$$C_I = \frac{C_S}{K}, \quad (7)$$

where C_S is given by the Eq. (6).

The experimental data, numerical results and the expression (6) are plotted in Fig. 5. The numerical results are in agreement with the experimental data only if a dependence of the diffusion coefficient on the solute concentration is taken into account in the simulation. By fitting the numerical and experimental data for the axial distribution of indium in the $Ga_{1-x}In_xSb$ samples ($x = 0.04, 0.1, 0.15$ and 0.2), it is found a linear decrease of the diffusion coefficient ($dD/dC \approx 0.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \%^{-1}$) when the solute concentration increases. A literature survey did not give information on such a possible dependency, which has been included in the numerical model as an effective diffusion coefficient. The numerical results also show that, when the growth conditions are approaching the morphological stability criterion [15], the numerical code gives a sudden increase of the interface velocity. Then the

numerical model can be used to predict the morphological destabilization.

The increase of the axial concentration at the end part of the BN crucible leads to a significant decrease of the melting point at the sample center (see Eq. (4)) and consequently to a decrease of the interface velocity. This phenomenon has been observed experimentally and can be quantitatively described from the following expression:

$$V_I = V - \frac{m_L}{G_L} \frac{dC_I}{dt}, \quad (8)$$

where V_I is the interface velocity, V is the growth velocity which depends only on the cooling rate ($V = G_L^{-1} dT/dt$) and the term $m_L G_L^{-1} dC_I/dt$ describes the deceleration of the growth process because of the melting point dependence on the interface concentration. This solutal term can be neglected for the dilute alloys solidification (C_I is very small) but is not negligible for the concentrated alloys, as is shown also from experimental results. As for example, a decrease of the interface velocity at the sample center from 1.2 to $0.4 \mu\text{m/s}$ has been observed in the case of the GM20% experiment. On the sample sides, because of the small increase of solute concentration during the solidification, the interface velocity remains almost constant ($V = 1.2 \mu\text{m/s}$).

3.3. Interface deflection

After the damping of the melt convection at the beginning of the solidification, the variation of the solute concentration along the interface increases because of the poor mixing of the solute in this region. This leads to an increase of the difference between the melting point at the sample center and the sides, which has as a consequence the increase of the interface curvature during the solidification.

If C_A is the concentration in the liquid at the interface on the symmetry axis and C_B the concentration at the interface on the sample side, the following expressions for the melting point are obtained from the Eq. (4):

$$T_A = T_S - m_L C_A, \quad (9)$$

$$T_B = T_S - m_L C_B. \quad (10)$$

The variation of the interface deflection due to the solutal effect (f_C) depends on the melting point variation, and can be expressed as

$$f_C = \frac{T_B - T_A}{G_T} = \frac{m_L}{G_T} (C_A - C_B), \quad (11)$$

where $G_T = (k_S G_S + k_L G_L) / (k_S + k_L)$ is the conductivity-weighted temperature gradient.

The interface curvature caused by both the thermal and solutal effects, will be

$$f = f_T + f_C, \quad (12)$$

where f_T is the interface deflection due to the mismatch between the thermal conductivities of the crystal, melt and crucible.

When the convection is damped and a quasi-diffusive regime is established in the melt near the interface, the variation of the concentration $C_A - C_B$ depends only on the interface deflection and on the solutal axial gradient in this region:

$$C_A - C_B = f \frac{dC}{dz}. \quad (13)$$

The axial solutal gradient can be computed from the Eq. (2) as

$$\frac{dC}{dz} = \frac{(1-K)}{D} V_1 C_1. \quad (14)$$

From the expressions (11), (13) and (14), we obtain for the solutal interface deflection:

$$f_C = \frac{m_L(1-K)}{DG_T} V_1 C_1 f. \quad (15)$$

The interface deflection is computed from the Eq. (12) as

$$f = \frac{f_T}{1 - \frac{m_L(1-K)}{DG_T} V_1 C_1}. \quad (16)$$

This formula describes the interface evolution as a function of the axial interface concentration (C_1), which varies during the solidification process. In this way, it gives an analytical explanation for the increase of the interface curvature when C_1 increase. The mathematical expression of f has a singularity for $m_L(1-K)V_1 C_1 / DG_T = 1$, which corresponds to the interface destabilization. The interface is morphologically stable for $m_L(1-K)V_1 C_1 / DG_T < 1$, which corresponds to the classical stability criterion [15]. The experimental and

numerical results which describe the evolution of the interface deflection during the solidification process in the BN crucible are represented in Fig. 6. It can be observed a good agreement between the experimental data and the analytical formula (Eq. (16)), where C_1 and V_1 are expressed from the Eqs. (7) and (8), respectively. The numerical results give values somewhat lower than the experimental data.

The excessive increase of the interface curvature (f) leads to an increase of the radial segregation (δC), because in the case of the quasi-diffusive regime, δC depends directly on the interface curvature. The radial segregation is defined as $\delta C = (C_{\max} - C_{\min}) / C_{\text{av}}$, where C_{\max} , C_{\min} and C_{av} are the maximum, minimum and respectively the average concentration in the melt at the interface. The experimental measurements show an increase of δC from 0.1 to 1.0 for both GM10% and GM20% samples grown in the BN part of the crucible.

In the case of lower pulling rates, the damping of the thermally driven convection is reduced (see Eq. (5)) and the evolution of the axial concentration C_1 can be described by using the classical Scheil's law. Because of the slow increase of C_1 , the solutal effect on the interface velocity described in the Eq. (8) is negligible and $V_1 \approx V$. Fig. 6 shows the interface curvatures computed from Eq. (16) when the pulling rate of the crucible is reduced to $V = 0.4 \mu\text{m/s}$ in the case of the GM10% experiment and to $V = 0.2 \mu\text{m/s}$ in the case of the GM20% experiment. It can be observed a significant reduction of the interface deflection for both 10% and 20% alloys. In this case the interface is morphologically stable during the whole growth process.

4. Conclusions

Numerical modeling and experimental data, show that highly doped crystals grown at $V \approx 1 \mu\text{m/s}$ rate are not chemically homogeneous, with large axial and radial variations of the In concentration. The interface curvature increases during the solidification and the interface becomes morphologically unstable.

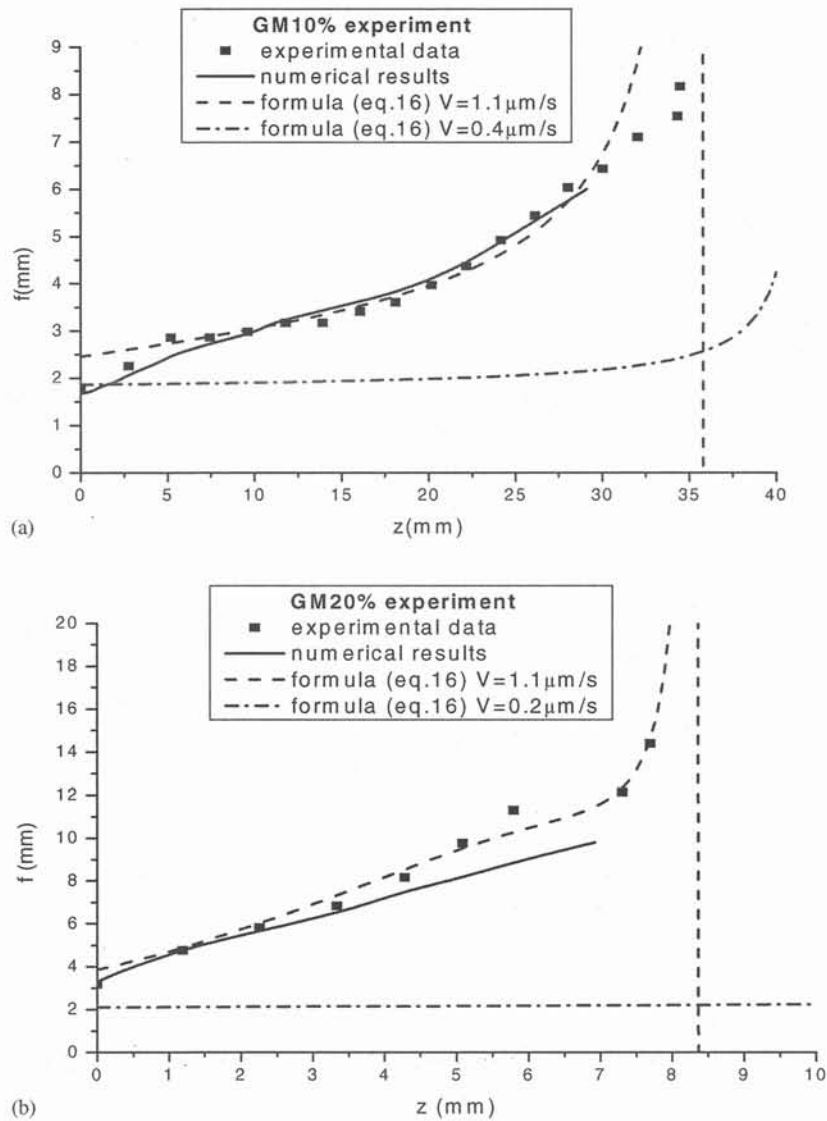


Fig. 6. Comparison between experimental data, numerical results and formula (16) for the interface deflection in the sample solidified in BN crucible: (a) GM10% experiment, (b) GM20% experiment.

A semi-empirical analytical expression which describes the evolution of the interface deflection during the solidification process is proposed (see Eq. (16)). From this formula, it can be observed that the increase of the interface curvature can be limited by using low pulling rates (V). The interface deflection can also be reduced when the thermal deflection f_T is small (see Eq. (16)), as for

example when the silica crucible is used, as shown experimentally.

In conclusion, the quality of highly doped GaInSb crystals can be improved when the growth process occurs at low pulling rates and the crucible has a lower thermal conductivity. In this case, the interface deflection and radial segregation are maintained at lower values, the axial segregation

follows Scheil's law and the growth process is stable.

Acknowledgements

This research is supported by the European Community, through the INCO Strategic Action on Training and Excellence Program, contract number ICA1-CT-2002-70011 and through DAR no 03/CNES/4800000124.

References

- [1] T.S. Plaskett, J.F. Woods, *J. Crystal Growth* 11 (1971) 341.
- [2] R.N. Andrews, R. Szofran, S.L. Lehoszky, *J. Crystal Growth* 92 (1988) 445.
- [3] K. Nakajima, T. Kusunoki, C. Takenaka, *J. Crystal Growth* 113 (1991) 485.
- [4] D.H. Kim, R.A. Brown, *J. Crystal Growth* 96 (1989) 609.
- [5] D.H. Kim, R.A. Brown, *J. Crystal Growth* 114 (1991) 411.
- [6] S. Kaddeche, H. Ben Hadid, D. Henry, *J. Crystal Growth* 141 (1994) 279.
- [7] S. Kuppurao, S. Brandon, J.J. Derby, *J. Crystal Growth* 155 (1995) 103.
- [8] E.D. Bourret, J.J. Derby, R.A. Brown, *J. Crystal Growth* 71 (1985) 587.
- [9] L. Hemers, J. Schilz, G. Bahr, *J. Crystal Growth* 165 (1996) 381.
- [10] N. Duhanian, Etude des segregations solutales a l'interieur de l'alliage $Ga_{1-x}In_x$ Sb en cours de solidification directionnelle en front plan suivant la methode de Bridgman, Ph-D Thesis, University Paris-VI, 1998 (in French).
- [11] N. Duhanian, et al., *J. Crystal Growth*, accepted for publication.
- [12] I. Ansara, M. Gambino, J.P. Bros, *J. Crystal Growth* 32 (1976) 101.
- [13] C. Stelian, T. Duffar, I. Nicoara, *J. Crystal Growth* 255 (2003) 40.
- [14] C. Stelian, T. Duffar, *J. Crystal Growth* 266 (2004) 190.
- [15] W.A. Tiller, K.A. Jackson, J.W. Rutter, B. Chalmers, *Acta Metall.* 1 (1953) 428.

[A4] C. Stelian, T. Duffar

Modeling of a space experiment on Bridgman solidification of concentrated semiconductor alloy,

Journal of Crystal Growth, 275/1-2 (2005) 175-184.



Modeling of a space experiment on Bridgman solidification of concentrated semiconductor alloy

Carmen Stelian^{a,b,*}, Thierry Duffar^b

^aDepartment of Physics, West University of Timisoara, Bd.V.Parvan, No.4, 1900 Timisoara, Romania

^bEPM-CNRS, ENSHMG, BP-95, 38402 St.Martin d'Hères, France

Available online 8 December 2004

Abstract

A GaInSb concentrated alloy has been solidified under microgravity conditions by using the Bridgman method during the STS 78/LMS mission. A numerical simulation is used in order to explain the behavior of the axial In solute distribution as revealed by analysis of the flight sample. Measurements of the gravity level onboard the Shuttle, show a significant increase of the g -jitter amplitude, 90 min after the start of the growth process, which is correlated with perturbation of the chemical segregation.

A numerical analysis of the g -jitter effect on the chemical segregation in the case of concentrated GaInSb alloy solidification is performed by varying the amplitude and the frequency of the residual gravity. A small effect of periodic accelerations on the solute distribution is observed only for frequencies below 10^{-2} Hz. At higher frequencies, the axial and radial segregation are practically unchanged.

The numerical modeling shows that the sharp increase of g -jitters accelerations 90 min after the start of the growth process, produces an increase of the convective intensity, which mixes the melt and increases the solidification temperature so that the interface jumps forward. The associated morphological destabilization of the interface is experimentally observed on the etched sample and on the longitudinal profile of solute concentration measured in the crystal. After a chemical homogenization of the melt, the controlled growth is started again with an axial concentration profile, corresponding to a Scheil's law.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 64.70.Dv; 07.05.Tp

Keywords: A1. Computer simulation; A1. Segregation; A2. Bridgman technique; A2. Microgravity conditions; B2. Semiconducting III–V materials

*Corresponding author. Department of Physics, West University of Timisoara, Bd.V.Parvan, No. 4, 1900 Timisoara, Romania.

E-mail address: carmen_stelian@yahoo.com (C. Stelian).

1. Introduction

The space experiment ESA8 performed during the STS 78/LMS mission was devoted to the study

of Bridgman solidification of concentrated $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ alloys. The purpose of the experiment is to study the thermal, chemical and dewetting phenomena during Bridgman growth of concentrated alloys under microgravity conditions [1,2] as compared with similar ground experiments [2,3]. The advanced gradient heating facility (AGHF) Bridgman furnace has a heating element and a cooling zone separated by an adiabatic zone. It is pulled with a constant velocity along a tantalum cartridge containing the sample–crucible system. Two crucibles made of boron nitride (BN) and silica (SiO_2) have been used in order to act on the interface curvature during the solidification (see Fig. 1a). The GaInSb sample, 152 mm in length and 12 mm in diameter, had an initial InSb composition, measured before the experiment at the sample–seed junction: $C_0 = 19\%$. In order to avoid the undercooling phenomenon, a poly-

crystalline seed 63 mm in length and initial composition $C_0 = 8\%$, is used. Eight millimeter of seed are melted and mixed with the feed material before the controlled growth process to be started. Temperature measurements on the crucible external walls, have been performed during the growth process, by using a set of 9 thermocouples.

During the experiment, 3D accelerometers measured the gravity vector oscillations, however; due to technical constraints, these measurements were possible only for frequencies higher than 10^{-3} Hz [4]. For lower frequencies, the 3D gravity level was computed versus time by dedicated software NASA–PIMS team. The quasi-steady value was found to be lower than $10^{-6}g_0$ with a frequency lower than 10^{-4} Hz and no preferential orientation. From these measurements and calculations, it appeared that 90 min after the beginning

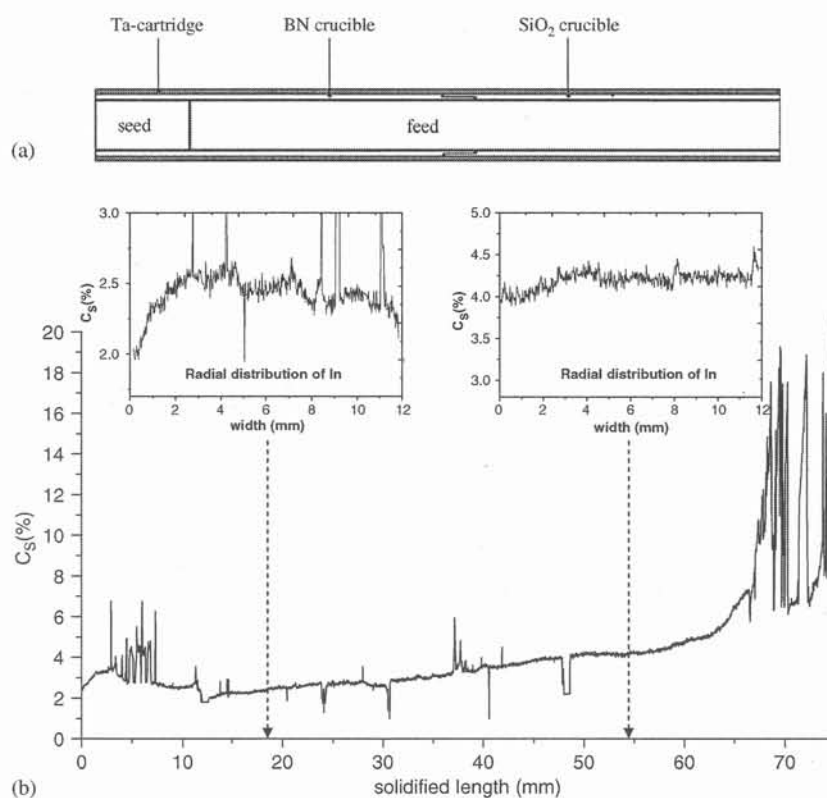


Fig. 1. (a) Schema of tantalum cartridge containing the sample–crucible system; (b) axial and radial distribution of the indium in the flight sample.

of the growth process, a 10-time increase of the acceleration power spectral density occurred.

After the experiment, the Ga, In and Sb composition of the sample is measured longitudinally and radially by the electron microprobe method. Longitudinal measurements of indium concentration at the sample center and sides show almost the same profile [2]. The axial distribution of indium in the sample shows a complicated behavior at the beginning of the solidification, corresponding to a change of the gravity level as measured in the Shuttle. Then a typical Scheil's axial profile of solute is observed, which is surprising at the low level of the measured residual gravity (see Fig. 1b). The radial variation of In concentration in the space crystal is smaller compared to the ground samples with 10% and 20% indium, but not negligible. In order to explain the segregation phenomena observed during the space experiment, a transient simulation of heat, momentum and solute transport is performed.

The analysis of steady gravity effect on the melt convection and solute segregation during $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ ($x = 0.1$) concentrated alloy solidification has been performed in Ref. [5] and focused on the solutal effect on the melt convection and interface curvature for a 2D horizontal Bridgman configuration at steady gravity levels between 10^{-6} and $10^{-5}g_0$. The cylindrical sample is modeled by a 2D parallel plate model. The analysis performed in Ref. [6] shows that for convective levels corresponding to our calculations, the 2D and 3D modeling revealed no significant difference in the solute distribution, so a 2D model has been used in our simulation. From the numerical modeling, a small increase of the convective intensity, because of the solutal effect, is found, which can be generally neglected. On the ground, experiments and numerical simulation [3,5] show a strong damping solutal effect on the convection, which leads to a significant increase of radial segregation and interface curvature during the solidification of concentrated $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ ($x = 0.1$ and $x = 0.2$) alloys. On the contrary, in space, because the configuration is rather horizontal Bridgman, the level of the convection is almost constant during the solidification, so the increase of the radial segregation and interface curvature are limited [5].

In this paper, the numerical investigations are extended by introducing the analysis of the g -jitter effect on the chemical segregation. This study is related to experimental observations, which show interesting segregations phenomena, 90 min after the growth process, when the microgravity measurements versus frequency show a sharp increase of the g -jitter amplitude.

2. Physical and numerical model

The numerical simulation is performed by using the commercial code FIDAP, for a two-dimensional domain which contains the sample and the crucible. Because the study is focused on the segregation phenomena, observed at the beginning of the solidification, the numerical analysis is restricted to the boron nitride part of the crucible. The experimental growth parameters corresponding to the numerical modeling are

- pulling rate $V = 1.1 \mu\text{m/s}$;
- thermal axial gradient in the adiabatic zone $G_T = 60 \text{ K/cm}$;
- sample diameter 1.2 cm ;
- sample length 6 cm including 1.5 cm of seed;
- BN crucible thickness 0.2 cm .

The physical properties of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ pseudo-binary alloys and BN crucible are given in Refs. [3,7].

The equations describing the heat, momentum and solute transport during the solidification are

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u} \nabla T \right) = k \nabla^2 T, \quad (1)$$

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \nabla) \vec{u} \right] = -\nabla p + \mu \nabla^2 \vec{u} + \rho \vec{g} [1 - \beta_T (T - T_0) + \beta_C (C - C_0)], \quad (2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{u} \nabla C = D \nabla^2 C, \quad (3)$$

where ρ , k , c_p , β_T , β_C , μ , and D are the density, thermal conductivity, specific heat, thermal expansion coefficient, solutal expansion coefficient, viscosity and diffusion coefficient, respectively.

The experimental data for the temperature evolution around the crucible measured by the thermocouples during the solidification are imposed as boundary conditions on the crucible external wall. The no-slip and, no-flux conditions for velocity and solute field, respectively, are imposed on the solid boundaries of the liquid domain. In practice, dewetting occurred [1], however, leading to only 50 μm of free surface, which is neglected in this analysis. At the solid–liquid interface, the thermal flux balance and solute balance conditions are

$$(k_S \nabla T|_S - k_L \nabla T|_L) \vec{n} = \rho_S \cdot \Delta H \cdot (\vec{V} \cdot \vec{n}), \quad (4)$$

$$D \nabla C|_L \vec{n} = (1 - K)(\vec{V} \cdot \vec{n}) C_L. \quad (5)$$

The solute effect on the melt convection is described by the density term $\rho \beta_C (C - C_0)$ in the momentum equation. The variation of the melting point as function of the interface concentration is also taken into account by considering a linear dependence

$$T_S(C) = T_S^0 - m_L C_L. \quad (6)$$

T_S^0 is the melting point of the pure material (GaSb) and m_L is the slope of the liquidus curve in the GaInSb phase diagram [8].

Numerical transient modeling is performed by using the commercial software FIDAP. The governing Eqs. (1–3) written in the non-dimensional form are solved by using the finite element method. The mesh with 6000 quadrilateral elements has the density of nodes improved in the region of the interface. For the transient modeling which supposes a moving boundary, e.g. solid–liquid interface, the FIDAP deformed mesh technique is used.

3. Results and discussion

The analysis is performed in two steps. In the first part, the effect of microgravity variations on the thermosolutal convection and chemical segregations is studied in our configuration. In the second step, the analysis of the specific experimental chemical behavior is performed.

3.1. Effect of *g*-jitter

In this first paragraph, the general effect of variation of gravity level and frequency in the ESA8 experiment is studied. These general gravity levels and frequencies are given in Ref. [9]. The analysis of microgravity residual accelerations performed in Ref. [9], shows that the microgravity vector *g* at a certain location within the spacecraft can be written as

$$\vec{g} = \sum (\vec{g}_S + \vec{g}_T), \quad (7)$$

where \vec{g}_S are the quasi-steady accelerations with frequencies lower than the orbital frequency ($f_S = 2 \times 10^{-4}$ Hz) and \vec{g}_T are the transient accelerations, called the *g*-jitter, which are characterized by a broad frequency spectrum. The microgravity measurements performed onboard the Spacelab during the STS78/LMS mission, show an average steady value of gravity vector $\vec{g}_S \approx 10^{-6} g_0$ at the frequencies $f < f_S$. In the following, the reference quasi-steady case is simulated by applying a gravity vector $\vec{g}_{q.s.}$ ($10^{-6} g_0$, 10^{-4} Hz).

The numerical investigations performed in Ref. [10] related to the effect of single and multi-component oscillatory disturbances on the melt convection and solute segregation, show a small sensitivity of the Bridgman model to the multiple frequency oscillatory disturbances. Therefore, only single frequency disturbances have been taken into account in our simulation.

The *g*-jitters effect is simulated by considering a sinusoidal variation versus time of both *x* and *y*-axis components of the gravity vector

$$g_x = g_A \sin 2\pi f \cdot t, \quad (8)$$

$$g_y = g_A \sin 2\pi f \cdot t, \quad (9)$$

The analysis is performed by varying the amplitude of the gravity vector between 10^{-6} and $10^{-2} g_0$ and the frequency between 10^{-4} and 10 Hz, in agreement with the experimental gravity level diagram given in Ref. [9], which allows larger accelerations at higher frequencies.

Fig. 2 shows the effect of $\vec{g}(10^{-5} g_0, 10^{-2}$ Hz) periodic accelerations on the velocity field in the melt. The fluid convection is reversed at each half period. The maximum value of the convective

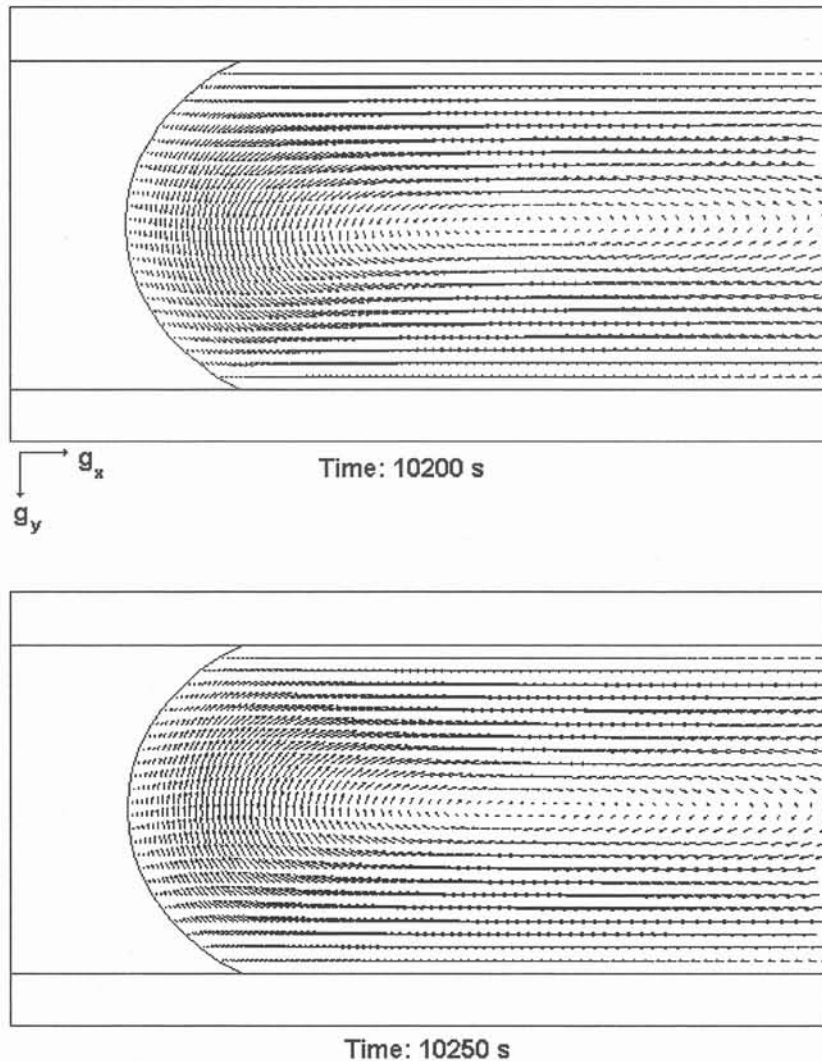


Fig. 2. Velocity field in the melt at $g(10^{-5}g_0, 10^{-2}\text{ Hz})$. Maximum convective velocity reached each half period: $u_{\max} \approx 2.3 \times 10^{-6}\text{ m/s}$.

velocity reached during each half period is $u_{\max} = 2.3 \times 10^{-6}\text{ m/s}$.

The effect of the residual gravity on the melt convection intensity and solute segregation is presented in Fig. 3. The numerical analysis is performed for the reference quasi-steady accelerations: $g_{\text{q.s.}}$ and for transient accelerations: $g(10^{-5}g_0, 10^{-2}\text{ Hz})$, $g(10^{-4}g_0, 1\text{ Hz})$ and $g(10^{-2}g_0, 10\text{ Hz})$. In Fig. 3a, the maximum value of the convective velocity u_{\max} is plotted versus g . It can be observed that a 10-time increase of u_{\max} in the

case of transition between quasi-steady acceleration to $g(10^{-5}g_0, 10^{-2}\text{ Hz})$. In the case of stronger accelerations at higher frequencies, the increase and the convective intensity is not important (only three times) and the maximum convective velocity has the same order of magnitude as for $g(10^{-5}g_0, 10^{-2}\text{ Hz})$: $u_{\max} \approx 10^{-6}\text{ m/s}$. At the same amplitude of the gravity vector $g_A = 10^{-5}g_0$, the increase of the frequency from 10^{-2} Hz to 10^{-1} Hz , leads to a decrease of the convective level. So, the effect of higher frequency residual acceleration on the melt

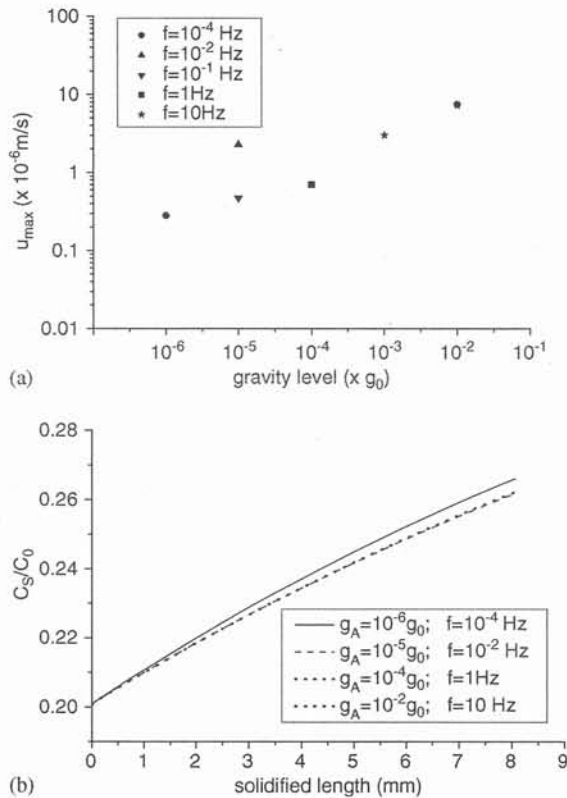


Fig. 3. Effect of the residual gravity on the melt convection and solute segregation: (a) maximum convective velocity as function of the gravity amplitude for frequencies between 10^{-4} Hz and 10 Hz ; (b) axial profile of solute in the solid sample for different gravity levels.

convection is small, as already reported for purely thermal convection in Ref. [10].

The same conclusion is obtained from the analysis of the axial and radial segregations computed by changing the gravity level. As can be seen in Fig. 3b, the most noticeable difference in the axial profile of solute in the crystal is observed when the gravity level is changing from $g_{q.s.}$ to $g(10^{-5} g_0, 10^{-2} \text{ Hz})$. In this case, the increase of the convection intensity leads to a small decrease of the axial segregation. The radial segregation, defined as $\delta C = (C_{\max} - C_{\min})/C_{av}$, where C_{\max} , C_{\min} and C_{av} are the maximum, minimum and the average concentration in the melt at the interfaces, respectively, is also reduced from $\delta C = 0.14$ at $g_{q.s.}$ to $\delta C = 0.12$ at $g(10^{-5} g_0, 10^{-2} \text{ Hz})$. For higher

frequencies $f > 10^{-2} \text{ Hz}$, the effect of the transient accelerations is very small and the axial solute profile is practically unchanged. This result is in agreement with the cutting frequency $f_C \approx 6 \times 10^{-3} \text{ Hz}$, calculated from the formulas proposed in Ref. [11]. From these results, it appears that the effect of g -jitters on the solutally and thermally driven convection and related chemical segregations in our experiment can be, in a first approximation, simulated by a single transient acceleration, $g(10^{-5} g_0, 10^{-2} \text{ Hz})$, which has practically the same effect on the flow and solute distribution as all the g -jitter spectrum analyzed in Fig. 3.

3.2. Analysis of segregation phenomena during flight experiment

The chemical characterization of the flight sample shows a complicated behavior of the axial solute distribution at the beginning of the solidification (see Fig. 4). When the growth process is started, a significant increase of the axial In composition is observed on the first 3 mm solidified length. After that, the solute profile shows a destabilized growth on the following 4 mm, then a decrease of the axial In concentration which indicates an intense solute mixing in the melt. After the chemical homogenization of the liquid sample, the stable growth process, with a planar front, is restarted with an axial profile which corresponds to Scheil's law

$$C_s = KC_0(1 - f_s)^{1-K}, \quad (10)$$

where f_s is the solidified fraction and C_0 is the initial concentration in the liquid sample.

These experimental observations are studied by using the transient numerical analysis of the coupled thermal, hydrodynamical and solute segregation phenomena.

The significant increase of the axial In concentration after the start of the solidification cannot be explained as a result of the residual accelerations induced flow, even at the low level of the gravity measured at this time ($g \approx 10^{-6} g_0$). This profile can be explained as an effect of the partial chemical mixing between the melted seed (8% initial solute concentration) and the liquid feed

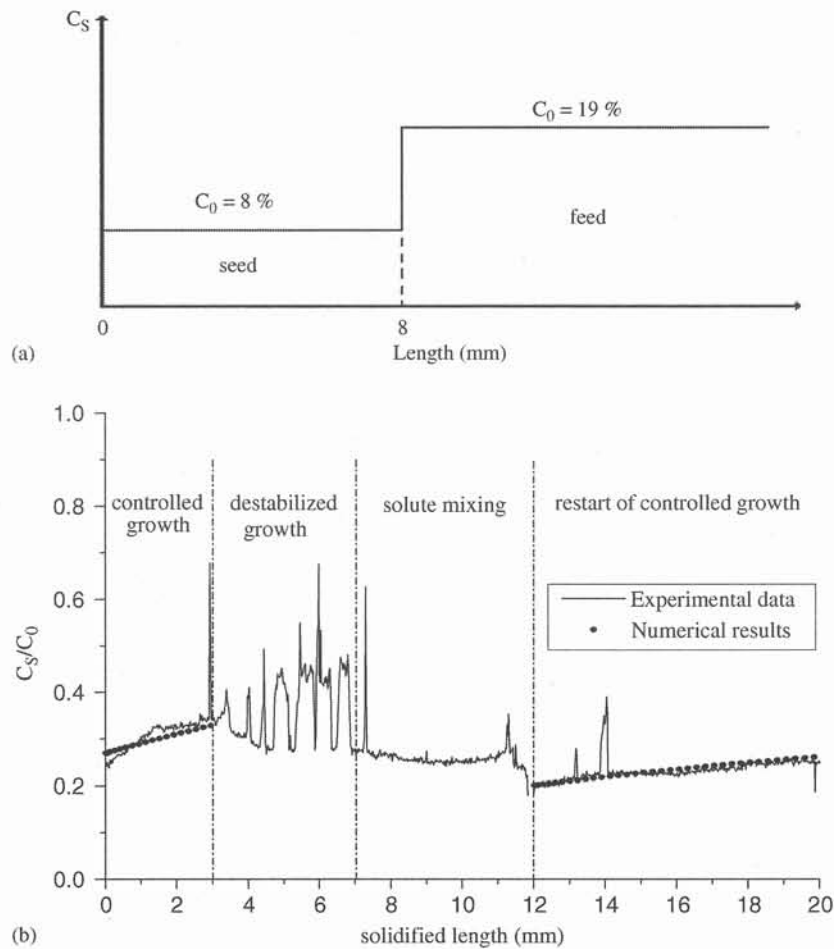


Fig. 4. (a) Initial composition profile before the seed melting. (b) Experimental and numerical computed longitudinal profile of In in the solid sample at the beginning of the solidification. The gravity level increases 90 min after the start of the growth process.

(19% initial solute concentration), because of insufficient homogenization time after the remelting. From the numerical modeling, it is found that the liquid–solute concentration is not homogeneous at the start of growth and varies near the interface; a liquid layer having an ascendant In profile rises in this region. When the growth process is started, the liquid layer is solidified with a quick increase of solute concentration as a result (see experimental and numerical results in Fig. 4b).

The destabilized growth begins 90 min after the growth process start, when the microgravity measurements versus frequency and time show almost 10-time increase of g -jitter amplitude, as the probable result of the crew activities' intensi-

fication [4]. In agreement with the numerical investigations performed in the previous paragraph, this increase of gravity level has been modeled as a rapid transition from the quasi-steady accelerations $q_{q.s.}$ to periodic accelerations $g(10^{-5}g_0, 10^{-2}\text{ Hz})$. The numerical simulation shows a significant increase of the convective level at this moment, which leads to a rapid decrease of the solute concentration in the melt near the interface. Therefore, because of the melting point dependence on the solute concentration (see Eq. (6)), the solid–liquid interface jumps forward. A constitutional supercooling with a morphological destabilization of the interface may therefore occur. This phenomenon is indeed

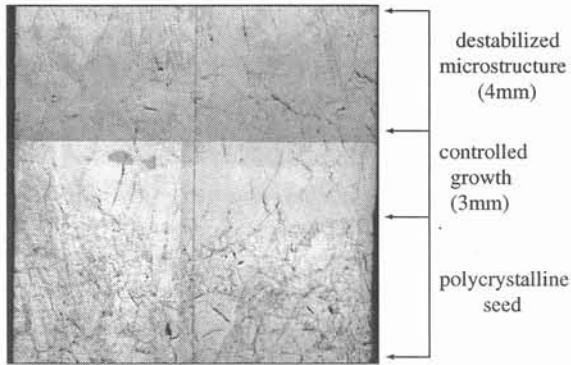


Fig. 5. Photograph of the beginning of the solid sample after cutting, polishing and etching.

observed from the longitudinal profile of In concentration (see Fig. 4) and also from the metallographic analysis of the etched sample, which shows a destabilized structure after about 3 mm of crystal length (see Fig. 5).

After this destabilized growth, the solidification with a planar front is restarted and the still active intense mixing of the solute leads to a decrease of the axial concentration on about 5 mm length of further growth, in agreement with the characteristic mixing time given by the simulation. After the homogenization of the solute in the liquid sample, the controlled growth with a characteristic Scheil's profile of the solute occurs till the end of the solidification. The measured axial concentration in the crystal, indicates an average composition of the melt $C_0 \approx 10\%$, after the complete homogenization of the liquid sample.

3.3. Analysis of morphological destabilization

In order to better study the occurrence of the morphological destabilization phenomenon caused by the rapid increase of the convective intensity, a numerical simulation is performed by changing the gravity amplitude. According to the stability criterion [12], the solid–liquid interface is morphologically stable when

$$C_1 V_I < \frac{DG_T}{m_L(1-K)}, \quad (11)$$

where C_1 is the solute concentration in the liquid at the interface and V_I is the interface velocity.

So, a critical value $(C_1 V_I)^{cr} = DG_T/m_L(1-K)$ can be computed for our configuration by using the value of G_T carried out from the numerical computation of the thermal field.

In Fig. 6, the time evolution of the product $C_1 V_I$ is plotted before and after the moment when the gravity level is changed ($t = 90$ min). As shown in this figure, before $t = 90$ min, a small increase of the $C_1 V_I$ product is observed due to the solute segregation at the interface. At $t = 90$ min, the amplitude of the transient accelerations is suddenly varied.

When the acceleration is $g_A = 2 \times 10^{-6} g_0$, the increase of the convective level leads to a small decrease of the solute concentration near the interface. In this case, the interface velocity is also reduced, so the quantity $C_1 V_I$ is below the critical value and the interface remains morphologically stable. If g_A is $5 \times 10^{-6} g_0$, the interface velocity increases, but $C_1 V_I$ quantity is still less than $(C_1 V_I)^{cr}$. At a gravity level $10^{-5} g_0$, the level of the convection increases by 10 times and a significant increase of V_I is obtained from the simulation. In this case $C_1 V_I > (C_1 V_I)^{cr}$, so a morphological destabilization of the interface may occur. Then the liquid concentration at the interface decreases quickly and the interface

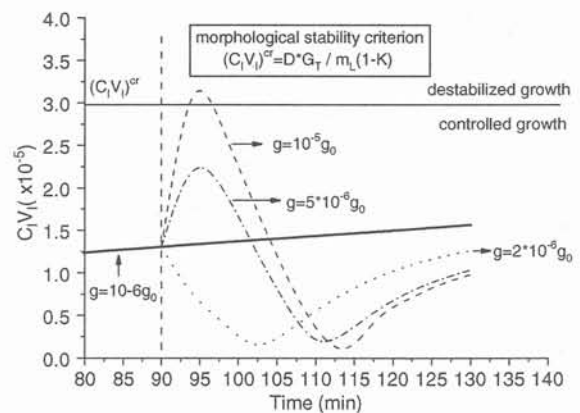


Fig. 6. Numerical analysis of the morphological destabilization phenomena caused by the rapid increase of the convection. The amplitude of the residual gravity imposed after $t = 90$ min is varied between 2×10^{-6} and $10^{-5} g_0$.

supercooling as well, by 10 K, which corresponds, taking into account the thermal gradient, to 4 mm of the destabilized growth as seen in Fig. 4b.

In conclusion, the stability of the interface is related to variations in the convective level and a rapid and significant increase of the flow intensity can produce a morphological destabilization of the interface during the solidification of concentrated alloys. This effect can occur during the growth process, when a diffusive layer is already built up near the interface at the moment when the increase of the convective level is produced.

4. Conclusions

Numerical simulation has been used in order to investigate the segregation phenomena observed during the space experiment on the Bridgman solidification of $\text{Ga}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{Sb}$ concentrated alloy.

The analysis of the melt flow induced by the residual gravity, shows a significant increase (10 times) of the flow velocity when a transition from quasi-steady accelerations $g(10^{-6}g_0, 10^{-4}\text{ Hz})$ to the periodic accelerations $g(10^{-5}g_0, 10^{-2}\text{ Hz})$ occurs. A further increase of the g -jitters amplitude and frequency has no significant influence on the convective level. From the numerical simulation, it is found that only a 3-time increase of the convective intensity for $g(10^{-2}g_0, 10\text{ Hz})$ takes place as compared with $g(10^{-5}g_0, 10^{-2}\text{ Hz})$ gravity level. However, this increase of the convection has a partially undetectable influence on the axial and radial solute distribution in the crystal. The numerical computation, in agreement with experimental results, shows that an axial solutal profile described by Scheil's law for a convecto-diffusive regime can be obtained even at low levels of the gravity 10^{-6} – $10^{-5}g_0$. Only a small decrease of the axial and radial segregations is observed when the g -jitters effect is taken into account in the simulation.

However, a sharp increase of the gravity level during the solidification process of the concentrated alloys can produce interesting segregation phenomena, such as a morphological destabilization of the solid-liquid interface. This phenomenon has been experimentally observed for the first

time, 90 min after the start of the growth process, when the gravity measurements indicate a sudden increase of the g -jitters accelerations. In this paper, a physical explanation of this effect has been provided from the numerical modeling, it is found that the rapid increase of the flow intensity leads to a decrease of the solute concentration near the interface and this induces a constitutional supercooling phenomenon. An analysis of this effect is performed by varying the amplitude of the gravity and it is found that a rapid and significant increase of the convection intensity can produce a morphological destabilization of the interface during concentrated alloys solidification.

Acknowledgements

This research is supported by the European Community, through the INCO Strategic Action on Training and Excellence Program, contract number ICA1-CT-2002-70011 and through DAR n°03/CNES/4800000124. Discussions with J.P. Garandet about the gravity level effects in this experiment have been greatly appreciated.

References

- [1] N. Duhanian, C. Marin, J. Abadie, M. Chaudet, E. Dieguez, T. Duffar, *Microgravity Sci. Technol.* XI/4 (1997) 187.
- [2] N. Duhanian, Etude des segregations solutales a l'interieur de l'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ en cours de solidification directionnelle en front plan suivant la methode de Bridgman, Ph.D. Thesis, University Paris-VI, 1998 (in French).
- [3] N. Duhanian, et al., Experimental study of the solid-liquid interface dynamics and chemical segregation in concentrated semiconductor alloy Bridgman growth, *J. Cryst. Growth*, in press.
- [4] R. Hakimzadeh, et al., Summary Report of Mission Acceleration Measurements for STS-78, NASA Technical Memorandum 107401 (1996) 37.
- [5] C. Stelian, T. Duffar, *J. Crystal Growth* 266 (2004) 190.
- [6] J.I.D. Alexander, J. Ouzzami, F. Rosenberger, *J. Crystal Growth* 97 (1989) 285.
- [7] C. Stelian, T. Duffar, I. Nicoara, *J. Crystal Growth* 255 (2003) 40.
- [8] I. Ansara, M. Gambino, J.P. Bros, *J. Crystal Growth* 32 (1976) 101.

- [9] Fluid Sciences and Materials Science in Space, H.U. Walter (Ed.), Springer, Berlin, 1987, Chapter 1, p. 4, Chapter 1, p. 16.
- [10] J.I.D. Alexander, S. Amiroudine, J. Ouazzani, F. Rosenberger, J. Crystal Growth 113 (1991) 21.
- [11] J.P. Garandet, S. Corre, S. Gavaille, J.J. Favier, J.I.D. Alexander, J. Crystal Growth 165 (1996) 471.
- [12] W.A. Tiller, K.A. Jackson, J.W. Rutter, B. Chalmers, Acta Metall. 1 (1953) 428.

[A5] C. Stelian, Y. Delannoy, Y. Fautrelle, T.Duffar

Solute segregation in directional solidification of GaInSb concentrated alloys under alternating magnetic fields,

Journal of Crystal Growth, 266 (2004) 207-215.



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

JOURNAL OF **CRYSTAL GROWTH**

Journal of Crystal Growth 266 (2004) 207–215

www.elsevier.com/locate/jcrysgro

Solute segregation in directional solidification of GaInSb concentrated alloys under alternating magnetic fields

Carmen Stelian^a, Yves Delannoy^b, Yves Fautrelle^b, Thierry Duffar^{b,*}

^a *Department of Physics, West University of Timisoara, Bd. V. Parvan, No.4, 1900 Timisoara, Romania*

^b *EPM-MADYLAM, ENSHMG, BP-95, 38402 St. Martin d'Hères, France*

Abstract

Numerical simulations of the vertical Bridgman solidification of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ concentrated alloys are performed by using the commercial codes FIDAP[®] and FLUENT[®]. The transient axi-symmetric simulation of heat, mass and species transport during highly doped ($x = 0.2$) crystal growth, shows a strong solute effect on the melt convection. The thermally driven flow is damped by the heavier solute (InSb) rejected at the solid–liquid interface. A diffusive transport regime is established in the melt a short time after the beginning of solidification and as a consequence, the radial segregation increases. This leads to a significant increase of the interface curvature because of the melting point dependency on the interface composition. Finally, the crystals are not chemically homogeneous with large variations of InSb concentration on the axial and radial directions. In order to improve the chemical homogeneity of highly doped $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ crystals, it is proposed to apply an alternating magnetic field in the vicinity of the solid–liquid interface. The magnetic parameters for which an optimal level of convection arises in the melt are derived from the numerical simulation. It is shown that during solidification under optimized electromagnetic stirring, the radial segregation and interface deflection can be maintained at low values.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 64.70.Dv; 07.05.Tp

Keywords: A1. Computer simulation; A1. Directional solidification; A1. Magnetic fields; A1. Segregation; A2. Bridgman technique; B2. Semiconducting III–V materials.

1. Introduction

Multicomponent semiconductor crystals such as $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ or $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ are of great interest in the development of optoelectronic devices as photodetectors and thermophotovoltaic cells. The growth of such highly doped crystals is,

in general, difficult because of a strong solute effect on the melt convection and interface shape. In order to understand the phenomena involved in directional solidification of these alloys, a complex transient numerical simulation of heat, mass and species transport is necessary.

The solute effect on the melt convection during the vertical Bridgman growth of $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ has been numerically investigated by Kim and Brown [1,2]. The influence of the HgCdTe phase diagram on the crystal–melt curvature has also been

*Corresponding author. Tel.: +33-4-7682-5213; fax: +33-4-7682-5249.

E-mail address: thierry.duffar@inpg.fr (T. Duffar).

analyzed [2]. Their numerical results show a significant increase of the radial segregation and melt–crystal interface curvature at the beginning of solidification. It is found that after an initial transient toward a diffusion-controlled transport regime in the melt, the interface deflection and radial segregation remain constant. But some experimental results on GaInSb concentrated alloy solidification in a similar vertical Bridgman configuration, show a strong increase of the interface deflection and radial segregation during the whole process of crystal growth [3].

The numerical modeling presented in this paper is performed in the conditions of an experimental work on $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Sb}$ crystal growth in a three-zone vertical Bridgman configuration (see Fig. 1a) [3]. The melted alloy contained in a boron nitride crucible is enclosed in a Ta cartridge. The solidification occurs when the furnace is pulled with a constant rate V . The growth parameters are included in Table 1 and the physical properties of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ are given in Ref [4]. During the experiment, the temperature distribution along the crucible has been measured by using a set of nine thermocouples. Marking of the solid–liquid interface shape has been obtained by applying

electrical pulses to the sample every 30 min (see Fig. 1b). After the experiment, the axial and radial chemical composition of the crystal has been measured by electron microprobe method, and the interface shapes revealed by chemical etching. The experimental results show a significant increase of the interface deflection during the solidification and large axial and radial variations of In concentration in the crystal. This is explained by a strong solute effect on the melt convection and by the variation of liquidus temperature as function of interface composition. A first simulation of the solute effect on the convection shows that the thermally driven convection is rapidly damped because the InSb rejected in the melt is heavier than GaSb [5]. The poor mixing of the

Table 1
Growth parameters for the experiment on $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Sb}$ solidification

Sample radius R (m)	Crucible radius R_c (m)	Crucible length L (m)	Pulling rate V (m/s)	Thermal gradient G_T (K/m)
0.006	0.008	0.215	1.1×10^{-6}	6000

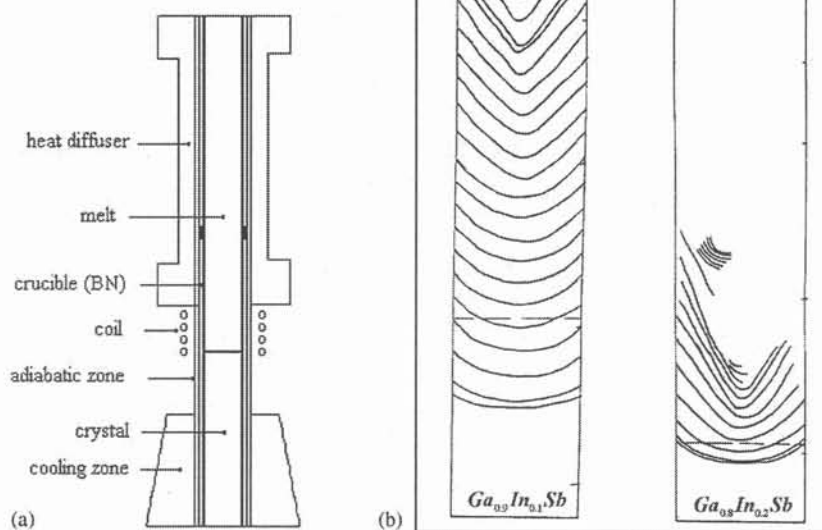


Fig. 1. (a) Vertical Bridgman configuration; and (b) drawing of the experimental marked solid–liquid interface during the growth process of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ ($x = 0.1$ and 0.2). The interval between two marks is half an hour. The $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Sb}$ sample was solutally destabilized after 5 h of growth.

solute at the solid–liquid interface leads to an increase of the radial segregation. This phenomenon coupled with the dependence of the melting point on the dopant concentration produces a significant increase of the interface curvature.

In order to decrease the radial segregations, it is expected that the convection intensity could be increased by applying an alternating magnetic field produced by a coil which surrounds the crucible in the vicinity of the solid–liquid interface (see Fig. 1a). The goal of this numerical study is to quantitatively determine the required magnetic field parameters for which an optimal convective regime is established in the melt in order to improve the chemical homogeneity of $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Sb}$. The transient simulation of the heat transfer, fluid flow and species transport under electromagnetic stirring is performed by using the commercial codes FIDAP[®] and FLUENT[®].

2. Electromagnetic problem

2.1. Model

The alternating magnetic field induces electric currents in the melt, which interact with the applied magnetic field and create electromagnetic forces that influence the fluid flow. The electromagnetic problem is solved by using the self-developed module Induction-2d implemented in the finite volume code FLUENT[®] [6]. The distribution of the magnetic field in the conducting liquid sample is described by the equation of induction:

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \nabla \times (\vec{u} \times \vec{B}) + \frac{1}{\mu\sigma} \nabla^2 \vec{B}, \quad (1)$$

where μ is the magnetic permeability and σ the electrical conductivity ($\sigma_L = 10^6 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ for liquid GaInSb and the solid sample is considered nonconducting: $\sigma_S \approx 3 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$).

For the present problem, the magnetic Reynolds and Prandtl numbers have low values ($Re_m = UR\mu\sigma \approx 10^{-6}$ and $Pr_m = \nu\mu\sigma \approx 10^{-6}$), and the term $\nabla \times (\vec{u} \times \vec{B})$ can be neglected in Eq. (1).

For an axi-symmetric problem with sinusoidal variations in time, this equation written in terms of

the vector potential \vec{A} , reduces to two coupled scalar equations for the real A_r and imaginary A_i part of the complex amplitude of \vec{A} :

$$\Delta A_r + \mu\sigma\omega A_i + \mu J_c - \frac{A_r}{r^2} = 0,$$

$$\Delta A_i - \mu\sigma\omega A_r - \frac{A_i}{r^2} = 0,$$

where J_c is the current density imposed in the coil and $\omega = 2\pi f_\omega$ is the electrical current pulsation.

The volumic electromagnetic force and heating power density are calculated in the melt by

$$\vec{F} = \vec{j} \times \vec{B}, \quad (2)$$

$$q = \frac{\vec{j}^2}{\sigma}, \quad (3)$$

where $\vec{j} = \sigma(-\partial \vec{A}/\partial t + \vec{u} \times \vec{B})$ is the electric current density and $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$.

When the magnetic Reynolds number is low compared to the shielding parameter R_ω , the induced current caused by the fluid flow can be neglected [7] and the current density in the melt can be written in the simplified form: $\vec{j} = \sigma(-\partial \vec{A}/\partial t)$.

2.2. Analytical estimation

In a first step, the magnetic field parameters (frequency and magnetic induction) are estimated analytically in order to obtain an appropriate level of convection in the melt with a minimum quantity of heat released in the liquid sample.

The efficiency of the electromagnetic stirring depends on the shielding parameter R_ω defined in Ref. [7]

$$R_\omega = 2 \left(\frac{R}{\delta} \right)^2, \quad (4)$$

where R is the characteristic length of the liquid domain (sample radius) and

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu\sigma\omega}} \quad (5)$$

is the thickness of the magnetic skin. An optimal stirring of the melt is obtained for $R_\omega \approx 30$, i.e. $\delta \approx R/4$ [7], but this leads to high frequencies ($f_\omega \approx 100 \text{ kHz}$) for which the heating of the sample

is not negligible. On the other hand, a skin larger in the sample ($\delta \geq 2R$, i.e. $f_\omega \approx 2$ kHz) gives a negligible heating but also low velocities.

An optimum characteristic magnetic field amplitude $B_0 \approx 1$ mT is computed from Eq. (6) in order to obtain a value of the Alfven's velocity one order of magnitude higher than the buoyancy-driven velocity [7]:

$$u_A = \frac{B_0}{\sqrt{\mu\rho}} \approx 10^{-2} \text{ m/s.} \quad (6)$$

In the following the value of the magnetic induction B_0 is computed from the current intensity by Nagaoka's formula:

$$B_0 = \frac{\mu_0 NI}{\alpha H_C}, \quad (7)$$

where N is the number of turns, H_C the height of the coil and α is a coefficient which depends on coil dimensions.

From those values of the magnetic field parameters ($f_\omega < 100$ kHz, $B_0 \approx 1$ mT) a numerical optimization is performed.

2.3. Numerical results

In a second step, a numerical optimization of the magnetic field parameters is performed with

FLUENT in order to simultaneously obtain a negligible heat release and a sufficiently high melt velocity.

The magnetic flux lines, the electromagnetic force field and the resulting axi-symmetric flow in the GaInSb liquid sample, computed by FLUENT, are presented in Fig. 2. The radial component of the electromagnetic force (F_r) shows a maximum corresponding to the middle vertical position of the coil (see Fig. 2b). The magnitude of the axial components of the force (F_z) is generally low but becomes significant in the vicinity of the bottom surface which corresponds to a planar solid-liquid interface. The fluid convection is characterized by two toroidal vortices which rotate in opposite directions (see Fig. 2c). The flow intensity is higher for the bottom convective cell with a maximum in the vicinity of the symmetry axis. Calculations performed by varying the magnetic induction B_0 , show a classical dependence $u_{\max} \sim B_0^{1/2}$ (u_{\max} is the maximum convective velocity).

An analysis of the effect of frequency and magnetic induction is performed and is found that for a frequency $f_\omega = 5000$ Hz and a magnetic induction $B_0 = 2$ mT, the maximum value of the velocity for the electromagnetic-induced convection is $u_{\max} \approx 10^{-3}$ m/s, which has the same order

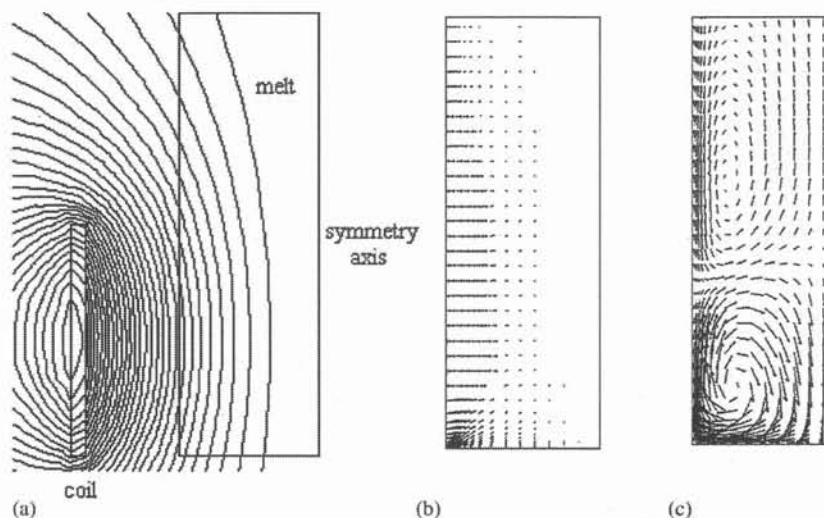


Fig. 2. Numerical results computed by FLUENT without buoyancy-driven convection ($B_0 = 2$ mT, $f_\omega = 5000$ Hz): (a) Magnetic flux lines; (b) electromagnetic force field; and (c) velocity field.

of magnitude than the maximum velocity of the buoyancy-driven convection. In the following, all numerical calculations are performed with this frequency and B_0 is varied around the 2 mT value.

For each solidification problem, in order to simplify the method and allow reasonable computational time, the electromagnetic problem is solved with FLUENT only once, for a simplified geometry corresponding to the beginning of growth with planar solid–liquid interface. The computed axial and radial components of the electromagnetic forces are fitted by using appropriate laws and introduced as momentum source term in the FIDAP files. The functions used for fitting are

$$F_r(z, r) = F_{r0} e^{-\alpha_1((R-r)/\delta)} e^{-\alpha_2((z-z_{\max})/R)^2}, \quad (8)$$

$$F_z(z, r) = F_{z0} e^{-\beta_1((r-r_{\max})/R)^2} e^{-\beta_2 z}, \quad (9)$$

where F_{r0} and F_{z0} are the amplitude of the radial and axial forces components, respectively, z_{\max} is the axial location of the radial force maximum, r_{\max} is the radial location of the axial force maximum and α_1 , α_2 , β_1 and β_2 are coefficients obtained by fitting the numerical results.

3. Influence of electromagnetic stirring on the thermosolutal convection

3.1. Model

The thermohydrodynamic problem including the electromagnetic forces and solute transport is solved by using the finite element code FIDAP. The axi-symmetric simulation is performed for the sample–crucible system by applying the experimental temperature measurements as boundary conditions (see Ref. [4]). The time-dependent equations which describe the heat, momentum and species transport written in dimensionless form are

$$\begin{aligned} \sqrt{Gr} \left(\frac{\partial \vec{u}^*}{\partial t^*} + \vec{u}^* \nabla \vec{u}^* \right) = & -\nabla p^* + \nabla^2 \vec{u}^* \\ & - \sqrt{Gr} (\vec{T} + \beta_C^* \vec{C}) \vec{e}_g + \vec{F}, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\sqrt{Gr} Pr \left(\frac{\partial T^*}{\partial t^*} + \vec{u}^* \nabla T^* \right) = \nabla^2 T^* + q, \quad (11)$$

$$\sqrt{Gr} Sc \left(\frac{\partial C^*}{\partial t^*} + \vec{u}^* \nabla C^* \right) = \nabla^2 C^*, \quad (12)$$

where the Grashof, Prandtl and Schmidt numbers are defined by

$$Gr = \frac{\rho^2 \beta_T \Delta T g R^3}{\mu^2}, \quad Pr = \frac{\mu c_P}{k}, \quad Sc = \frac{\mu}{\rho D}$$

and \vec{F} is the EM volume force computed by FLUENT (Eqs. (8) and (9)).

The interface condition for the heat balance in nondimensional form is given by

$$\left(\frac{k_S}{k_L} \nabla T^*|_S - \nabla T^*|_L \right) \vec{n} = \rho_S V A, \quad (13)$$

where k_S and k_L are, respectively, the thermal conductivities of the solid and liquid sample, ρ_S is the solid density, V is the growth rate and $A = R \Delta H / (k_L \Delta T)$ is a dimensionless quantity which includes the latent heat of fusion.

The mass balance at the solid–liquid interface in nondimensional form is given by

$$\frac{1}{Pe_C} \nabla C^*|_L \vec{n} = (1 - K) V^* C_1^*, \quad (14)$$

where $Pe_C = UR/D$ is the solutal Peclet number, K is the segregation coefficient, $V^* = V/U$ is the interface velocity scaled by the characteristic velocity U and C_1^* is the dimensionless concentration of solute in the melt at the interface.

A description of the physical model used for the modeling of the three-zone Bridgman configuration is given in Ref. [4].

The solutal effect on the melt convection and the dependency of the melting point on the concentration are included in the present simulation. A linear dependence of the melting point on the interface composition has been used in the numerical computation:

$$T_m(C) = T_m^0 - m_L C, \quad (15)$$

where T_m^0 is the pure material melting point and m_L is the liquidus slope given by the GaInSb phase diagram [8].

The electromagnetic forces introduced in the FIDAP model have been obtained under

simplified hypothesis. The computation of electromagnetic forces with FLUENT uses a planar solid–liquid interface, while the growth interface is curved. The interface shape is not likely to influence very much the magnetic field and the corresponding electromagnetic forces except maybe close to the crucible–crystal–melt triple line.

Also, the FLUENT model considers a constant liquid height, while the melt size is reduced during the solidification. The characteristic dimension of the flow cell which rises near the interface has the same order of magnitude than the sample radius $R \approx H_C/2$, where H_C is the coil length, so the melt convection pattern is affected by the reduction of the melt size only at the end of the solidification.

The mesh with 7500 quadrilaterals elements has a node density increased in the vicinity of the solid–liquid interface. The moving boundary problem is solved by using the free-surface technique. In this method the mesh is allowed to deform during the computation in such a way that the nodes at the solid–liquid interface are at the melting temperature. For the transient analysis, very small time steps, $\Delta t = 0.1$ s, have been used.

3.2. Numerical results

The evolution of the fluid flow at the beginning of solidification, obtained from the FIDAP simulation without magnetic field, is presented in Fig. 3. The thermal field is characterized by curved isotherms in the vicinity of the solid–liquid interface and in the upper zone of the crucible. It leads to a thermal convection characterized by two flow cells. The cell located at the solid–liquid interface influences the solute distribution in this zone and consequently in the solidified sample. Because the InSb rejected at the solid–liquid interface is heavier than GaSb, the solutal term in the momentum equation has an opposite sign as compared to the thermal source term (see Eq. (10)):

$$\rho = \rho_0[1 - \beta_T(T - T_0) + \beta_C(C - C_0)]. \quad (16)$$

Therefore, the thermally driven convection which rises in the vicinity of the interface is damped shortly after the start of the solidification,

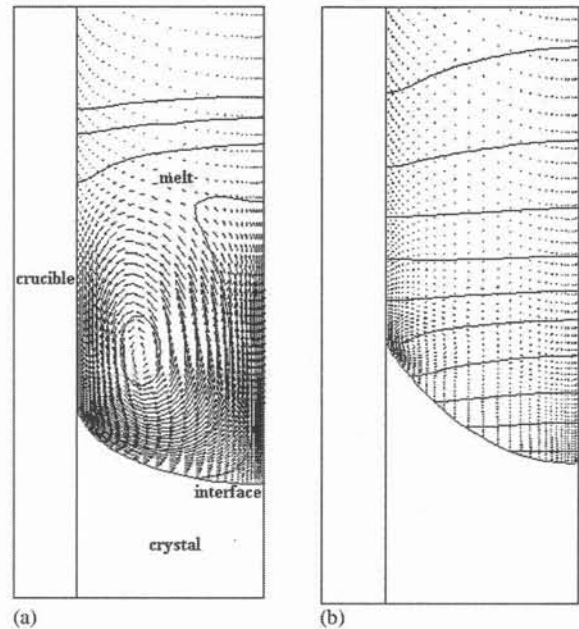


Fig. 3. Velocity field and isoconcentration lines for $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Sb}$ computed by FIDAP without magnetic field at time: (a) $t = 1000$ s (maximum convective velocity $u_{\max} = 10^{-3}$ m/s); and (b) $t = 7000$ s ($u_{\max} = 10^{-5}$ m/s).

because of the solutal effect (see Fig. 3). The isoconcentration lines are distorted by the convection at the beginning of the solidification (Fig. 3a) and become almost flat when the convection is damped (Fig. 3b). The poor mixing of the solute in the vicinity of the interface leads to an increase of the radial variation of the solute concentration. In addition, as a result of the dependency of melting temperature on interface composition, the deflection of the melt–crystal interface increases during the solidification.

By comparing Figs. 2c and 3b, it can be seen that the electromagnetic stirring creates a convective loop opposite to the thermal convection in the vicinity of the interface. This counterbalancing effect is studied by varying the magnetic induction at the frequency $f_\omega = 5000$ Hz.

The quantity of heat released by Joule effect in the liquid sample computed by FLUENT ($q = \sigma |A|^2 \omega^2 / 2$), has been introduced as a constant source term in the heat transfer Eq. (11) solved by FIDAP. It is found that for the magnetic induction

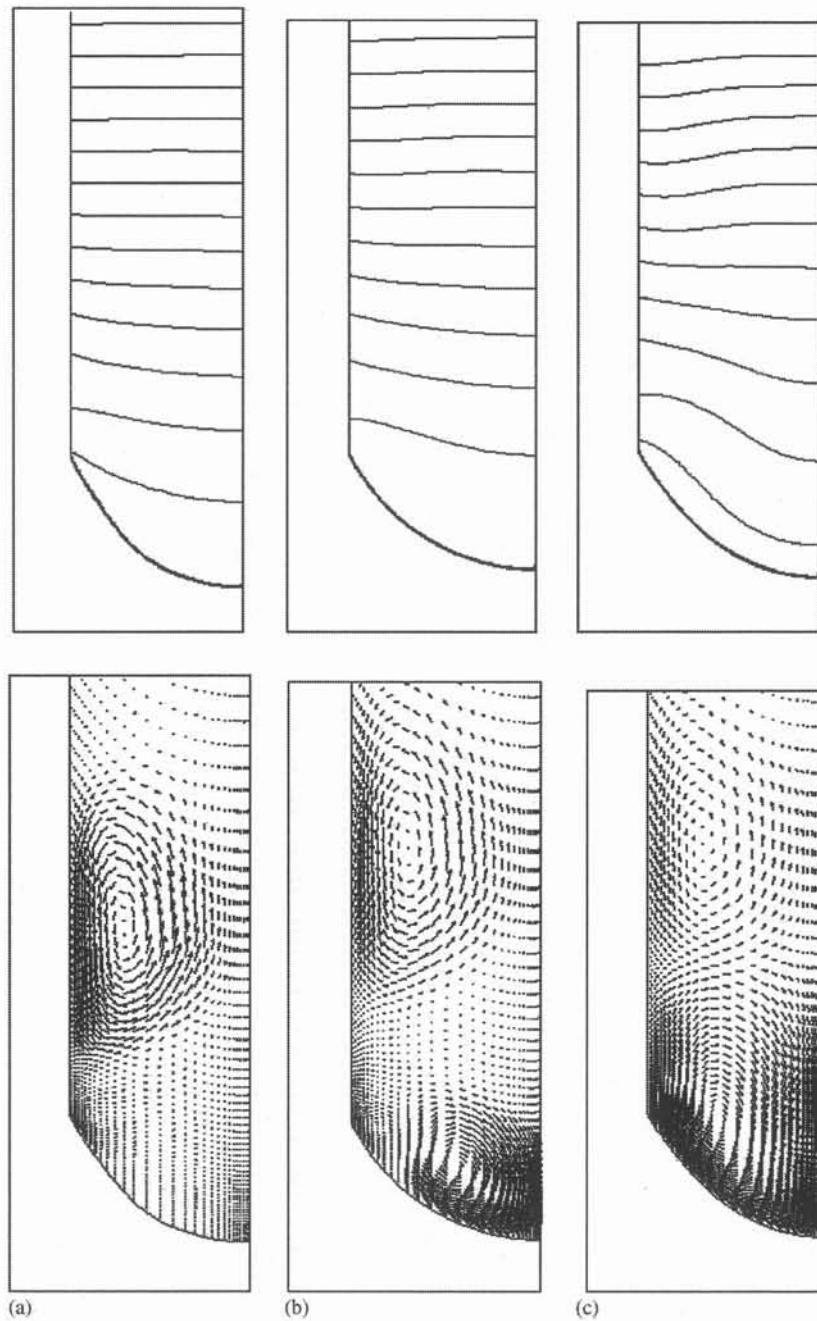


Fig. 4. Thermal and velocity field in the $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Sb}$ liquid sample at time $t = 4000$ s for: (a) $B_0 = 2$ mT ($u_{\max} = 5 \times 10^{-4}$ m/s); (b) $B_0 = 3$ mT ($u_{\max} = 10^{-3}$ m/s); and (c) $B_0 = 5$ mT ($u_{\max} = 4.5 \times 10^{-3}$ m/s).

values used in our computation ($B_0 = 2 \sim 5$ mT), the effect of the heat released on the solid–liquid interface position is negligible.

The thermal and velocity field computed at different values of magnetic field amplitude are presented in Fig. 4. For $B_0 = 2$ mT, the

electromagnetic source term and the buoyancy term have the same order of magnitude and the melt convection is rapidly damped (see Fig. 4a). The thermal field is not influenced by the electromagnetic stirring but the deflection of the solid–liquid interface increases because of the convection damping ($f \approx 4.5$ mm). The radial nonuniformity of the concentration field is described by the radial segregation formula: $\delta C = (C_{\max} - C_{\min})/C_{\text{av}}$, where C_{\max} , C_{\min} and C_{av} are, respectively, the maximum, minimum and radially averaged interfacial concentration. The value computed at time $t = 4000$ s is $\delta C = 0.05$ and increases during the solidification. So, in this case the electromagnetic stirring is not efficient.

When the magnetic field amplitude is increased to $B_0 = 3$ mT, the resulting velocity and thermal field are shown in Fig. 4b. The maximum value of the convective velocity is $u_{\max} \approx 10^{-3}$ m/s which indicates a well-mixed regime in the melt. The radial segregation is maintained at low values, $\delta C \approx 0.02$, during the solidification process. If the InSb concentration is greater close to the crucible wall than in the center, then the dependence of melting temperature on the composition leads to a slight decrease of the interface curvature ($f \approx 3$ mm). Because radial segregation is main-

tained at low values during the growth process, the increase of interface deflection due to the solutal effect is negligible. Then the excessive increase of the radial segregations and interface curvature observed in experiments [3] can be avoided. The thermal field is slightly distorted by the strong convection but at this intensity of the flow the effect on the interface shape is small.

The flow and thermal field computed for a magnetic induction $B_0 = 5$ mT are shown in Fig. 4c. The convective intensity is increased ($u_{\max} = 4.5 \times 10^{-3}$ m/s), but this has a strong effect on the thermal field and the interface deflection increases: $f \approx 4.1$ mm. Therefore, this magnetic field intensity is too high and produces an increase of the interface curvature and also the heating of the liquid sample because of Joule effect.

Then, the intermediate value of magnetic field intensity, $B_0 = 3$ mT, is more appropriate for the radial homogenization of the solute at the solid–liquid interface. The transient simulation performed for a solidified length of 2 cm shows that the radial segregation is maintained at lower values as compared to the case when the solidification occurs without magnetic field (see Fig. 5). The interface deflection is reduced where the magnetic

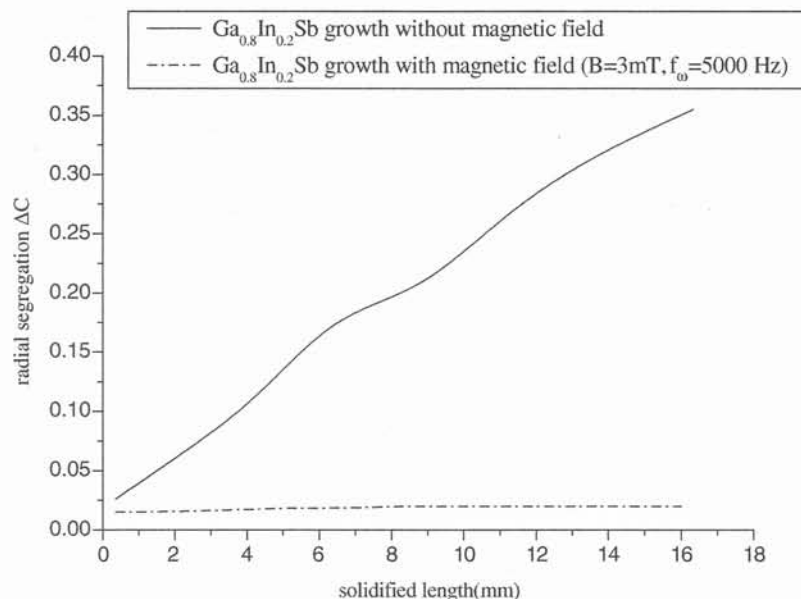


Fig. 5. Comparison of results obtained without and with magnetic field ($B_0 = 3$ mT, $f_m = 5000$ Hz) for the radial segregation.

field is applied but still increases because of a decrease of the thermal conductivity of the crystal when InSb is incorporated in the solid. In order to reduce the interface curvature due to the mismatch between the thermal conductivities of the melt and crystal, a crucible made of silica could be preferably used for the experiments.

4. Conclusions

The numerical simulation of solidification of concentrated $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Sb}$ alloy shows a strong solute effect on the melt convection. The damping of the fluid flow at the beginning of the solidification leads to an increase of the radial variation of InSb concentration at the solid–liquid interface and also to an increase of the interface curvature. In order to avoid these phenomena, the melt flow intensity can be increased by applying an alternating magnetic field in the region of the solid–liquid interface.

A set of numerical simulations have been performed by varying the magnetic field parameters in order to obtain an appropriate level of convection with a minimum quantity of inductive heat released in the liquid sample. Too high intensities of the melt convection must be avoided because in this case the thermal field in the sample is strongly deformed by the fluid flow and the interface curvature increases. The lower magnetic field amplitude must also be avoided because the rapid damping of the melt convection leads to a strong increase of the radial segregation and interface deflection. The optimal parameters of the magnetic field carried out from the simulation are $B_0 = 3 \text{ mT}$ and $f_\omega = 5000 \text{ Hz}$. A crucible made of silica with a low thermal conductivity can be

used in order to further reduce the interface curvature. In this case the radial segregation and the interface deflection are maintained at acceptable values during the solidification process. An experimental work on the concentrated GaInSb alloy solidification will be performed by using a vertical Bridgman furnace modified and equipped with an electromagnetic coil.

Acknowledgements

This research is supported by the European Community, through the INCO Strategic Action on Training and Excellence Program, contract number ICA1-CT-2002-70011, through the TPV Cell Research and Training Network no. HPRN-CT-2001-00199 and through the CNES DAR no. 4800000061.

References

- [1] D.H. Kim, R.A. Brown, *J. Crystal Growth* 96 (1989) 609.
- [2] D.H. Kim, R.A. Brown, *J. Crystal Growth* 114 (1991) 411.
- [3] N. Duhanyan, Ph. D. Thesis, University of Paris-VI, 1998.
- [4] C. Stelian, T. Duffar, I. Nicoara, *J. Crystal Growth* 255 (2003) 40.
- [5] T. Duffar, C. Stelian, A. Mitric, *Proceedings of the International Scientific Colloquium Modelling for Electromagnetic Processing*, Hannover, 2003, p. 79.
- [6] C. Alemany, Y. Delannoy, Y. Fautrelle, *Third International Symposium on Electromagnetic Processing of Materials EPM*, Nagoya, Japan, 2000, p. 265.
- [7] R. Moreau, *Magnetohydrodynamics*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1990, Chapter 2, p. 37, Chapter 5, p. 235, Chapter 4, p. 99.
- [8] I. Ansara, M. Gambino, J.P. Bros, *J. Crystal Growth* 32 (1976) 101.

[A6] C. Stelian, Y. Delannoy, Y. Fautrelle, T. Duffar

Bridgman growth of concentrated GaInSb alloys with improved compositional uniformity under alternating magnetic fields,

Journal of Crystal Growth, 275/1-2 (2005) e 1571-1578.



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

JOURNAL OF **CRYSTAL
GROWTH**

Journal of Crystal Growth 275 (2005) e1571–e1578

www.elsevier.com/locate/jcrysgro

Bridgman growth of concentrated GaInSb alloys with improved compositional uniformity under alternating magnetic fields

Carmen Stelian^{a,b,*}, Yves Delannoy^b, Yves Fautrelle^b, Thierry Duffar^b

^aDepartment of Physics, West University of Timisoara, Bd.V.Parvan, No. 4, 1900 Timisoara, Romania

^bEPM-CNRS, ENSHMG, BP-95, 38402 St.Martin d'Hères, France

Available online 7 December 2004

Abstract

Vertical Bridgman crystal growth of concentrated $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ alloys is in general difficult because of large chemical segregations which occur during the solidification process. From experimental works and numerical simulations, it is found that the melt convection is damped by the accumulation of the heavy InSb solute rejected at the interface. This leads to a significant increase of the interface curvature and radial segregations in the case of GaInSb crystals (10% and 20% In concentration). By using alternating magnetic fields produced by a coil placed around the crucible, the level of the convection can be increased in order to obtain a good mixing of the solute near the solid–liquid interface and to avoid the large chemical segregations. Numerical simulation is used in order to compute the magnetic field parameters, and for the optimization of the coil dimensions and position related to the solid–liquid interface.

In order to solve simultaneously the electromagnetic and thermo-hydrodynamic problem, including species transport, a self-developed module which is able to solve the magnetic induction equation, has been introduced in the FIDAP commercial code. From the simulation, it is found that the coil position related to the interface has a significant influence on the electromagnetically induced flow. Based on these simulations, an optimal Bridgman configuration equipped with an electromagnetic coil is proposed in order to mix the solute near the interface and to avoid the excessive increase of chemical segregations and interface curvatures.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 64.70.Dv; 07.05.Tp

Keywords: A1. Computer simulation; A1. Directional solidification; A1. Magnetic fields; A1. Segregation; A2. Bridgman technique; B2. Semiconducting III–V materials

*Corresponding author. Department of Physics, West University of Timisoara, Bd.V.Parvan, No. 4, 1900 Timisoara, Romania.
E-mail address: carmen_stelian@yahoo.com (C. Stelian).

1. Introduction

GaInSb is an important material for optoelectronic applications like thermophotovoltaic cells or photodetectors. The use of this material as substrate for the thermophotovoltaic cells necessitates low band gaps which correspond to highly In-doped alloys. But experimental works on the concentrated $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ ($x = 0.1$ and 0.2) alloy solidification, show a poor quality of the crystals because of large chemical segregations, which induce morphological destabilization of the crystal-melt interface [1,2].

These phenomena have been numerically investigated in Refs. [3,4], where the solutal effect on the melt convection and interface curvature has been analyzed for the solidification of GaInSb 10% and 20% concentrated alloys. From the numerical modeling it is found that the solute (InSb) rejected at the solid-liquid interface, damps the thermally driven convection in this region. Because of the poor mixing of the solute, the variation of the InSb concentration in the melt along the interface increases, with the maximum on the sample axis. As a consequence, the melting point on the sample axis decreases more than on the sides, and the interface curvature increases. These phenomena are amplified during the solidification process, with large chemical segregations and interface curvatures as result, finally leading to interface destabilization.

The use of alternating magnetic fields is proposed in Ref. [5], in order to increase the level of the convection and to mix the solute near the interface. The magnetic field parameters (magnitude and frequency) were computed by using numerical modeling, in order to obtain a good electromagnetic mixing of the solute at the interface, with a minimum of heat released in the melt.

In this paper, the numerical model used in Ref. [5], where two commercial codes FLUENT and FIDAP were used for the simulation of the electromagnetic and respectively the thermo-hydrodynamic problem, is improved. A self-developed electromagnetic module has been introduced in the FIDAP code, in order to solve simultaneously the electromagnetic and thermo-hydrodynamic problem including solute transport. This

module is able to solve the magnetic induction equation and to compute the electromagnetic forces, as well as the induced convection and heat released in the liquid sample. By using this numerical model, a better optimization of the coil dimensions and position related to the interface is possible. The effect of the heat released by Joule's effect on the thermal field and interface shape is also analyzed.

2. Model description

The numerical modeling is performed for a vertical Bridgman configuration with one single heating element (see Fig. 1). The electromagnetic

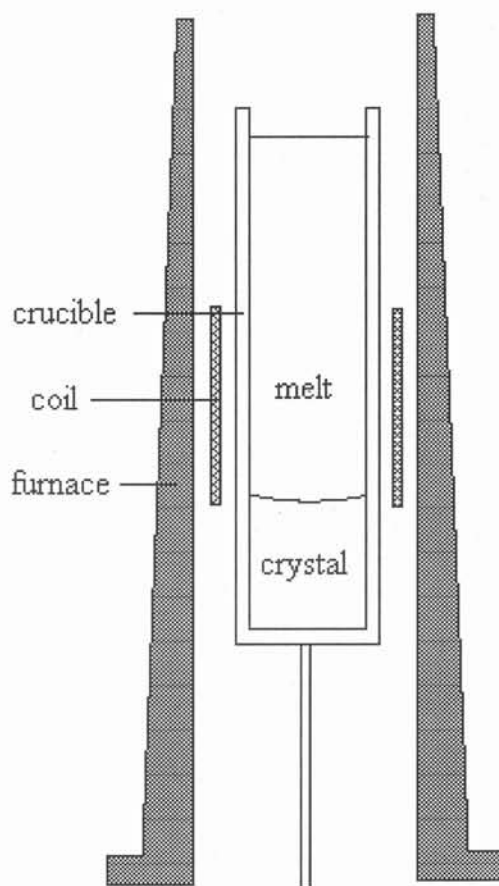


Fig. 1. Vertical Bridgman configuration with one single tapered heating element.

coil surrounds the crucible in the vicinity of the solid–liquid interface. The crucible is pulled with a constant velocity $V = 1 \mu\text{m/s}$ in a thermal field roughly characterized by a constant axial gradient $G_T = 50 \text{ K/cm}$. The $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ sample has a radius $R = 0.6 \text{ cm}$, the length $L = 6 \text{ cm}$ and an initial solute concentration $C_0 = 20\%$.

The axi-symmetric domain of the simulation contains the sample, the boron nitride crucible, the coil and the surrounding space, with dimensions $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$. The mesh with 12 000 quadrilateral elements has an improved density of nodes in the sample–crucible system. The transient modeling, which involves the moving solid–liquid interface is performed by using the deformable mesh FIDAP technique. In this technique the interface is defined as a free surface at the solidification temperature which can move and change the shape during the solidification process. Study of the effect of grid refinement has been performed and show that same numerical results for the thermal, velocity and solutal field in the sample are obtained, provided that an excessive increase of nodes density near the interface is avoided, because in this case the convergence of the free surface problem is not achieved.

The governing equations of heat, momentum and solute transport under magnetic field are

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u} \nabla T \right) = k \nabla^2 T + Q_{\text{EM}}, \quad (1)$$

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \nabla) \vec{u} \right] = -\nabla p + \mu \nabla^2 \vec{u} + \rho \vec{g} [1 - \beta_T (T - T_0) + \beta_C (C - C_0)] + F_{\text{EM}}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{u} \nabla C = D \nabla^2 C. \quad (3)$$

The solutal effect on the melt convection and on the solidification temperature is taken into account in the simulation. The volumic electromagnetic force in Eq. (2) is given by

$$\vec{F}_{\text{EM}} = \vec{j} \times \vec{B}. \quad (4)$$

The electromagnetic heat released in the melt $Q_{\text{EM}} = j^2/\sigma$ is introduced as thermal source term in Eq. (1). The current density \vec{j} and the magnetic

induction \vec{B} are expressed as function of the vector potential \vec{A} , by the following relations:

$$\vec{j} = \sigma \left(-\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \vec{u} \times \vec{B} \right), \quad (5)$$

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A}, \quad (6)$$

where σ is the electrical conductivity of the liquid sample ($\sigma = 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$).

In our case, the magnetic Reynolds number is low ($Re_m = UR\mu\sigma \approx 10^{-6}$), so the term $\vec{u} \times \vec{B}$ can be neglected in the Eq. (5).

The distribution of the electromagnetic field is computed by solving the magnetic induction equation written in terms of the complex vector potential $\vec{A}(t) = \vec{A}e^{-i\omega t}$, as follows:

$$\nabla^2 \vec{A} - i\omega\mu\sigma\vec{A} + \mu\vec{J}_C = 0, \quad (7)$$

where \vec{J}_C is the current density in the coil and ω is the electrical current pulsation.

Eq. (7) is solved by using a self-developed module introduced in FIDAP. The electromagnetic forces are computed from the relation (4), where the induced currents density \vec{j} and the magnetic induction \vec{B} are obtained from Eqs. (5) and (6), respectively.

The thermal boundary conditions on the external wall of the crucible are modeled as convective:

$$-k \nabla T = h(T - T_{\text{ref}}),$$

where a linear profile of the reference temperature T_{ref} have been considered in agreement with the experimental measurements of the temperature field in the Bridgman furnace.

An effective heat transfer coefficient which includes the heat transfer by radiation has been computed by using the formula

$$h_{\text{eff}} = 4\varepsilon\sigma T_{\text{av}}^3,$$

where ε is the emissivity, σ the Stefan–Boltzmann constant and T_{av} is the average temperature estimated at 950 K. From the above formula, a value $h_{\text{eff}} \approx 100 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ is obtained.

3. Numerical results

The numerical optimization performed in Ref. [5] by using the finite volume code FLUENT, in the case of a planar solid–liquid interface, has shown that a good mixing of the solute near the interface is obtained for a magnetic field amplitude $B_0 = 3$ mT and frequency $f_\omega = 5000$ Hz, where B_0 is computed from Nagaoka's formula as function of effective current intensity I , number of turns N , coil length H_C and geometrical coefficient α :

$$B_0 = \frac{\mu_0 NI}{\alpha H_C}. \quad (8)$$

In this case the magnetic skin thickness is $\delta \approx R$, where δ is given by

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu \sigma \omega}}. \quad (9)$$

The electromagnetically induced convection is characterized by two opposite flow cells. For the lower one, which appears near the interface, the fluid circulates in the opposite direction as the thermally driven flow. For these optimal magnetic field parameters, the heat released in the melt by Joule's effect has no significant influence on the thermal field in the sample. Calculations with a frequency of 10 kHz give same results.

The analysis performed in [5] is extended in the following by using the FIDAP electromagnetic module which gives the opportunity to investigate the correlation between the interface shape, coil position and the electromagnetically induced flow. The effect of heat released in the melt is also analyzed for the frequencies between 5 and 10 kHz. A steady state electromagnetically calculation performed with both FLUENT and FIDAP electromagnetic modules gives results in reasonably agreement, considering the accuracy generally obtained in this kind of numerical simulation.

3.1. Effect of the coil position and dimensions on the electromagnetic stirring

The numerical simulation is performed for the experimental Bridgman configuration, which has one single heating element. The coil length is $H_C =$

2 cm. In the experimental set-up, the coil is placed between the furnace and the crucible, and its position relatively to the furnace does not change during the growth process. But during the solidification, because of the difference between the interface velocity and the crucible pulling rate, a displacement between the interface and the coil position occurs.

To study the effect of this displacement, the full set of Eqs. (1)–(3) and (7) is solved including the influence of chemical composition on the solidification temperature. The magnetic field parameters are $B_0 = 4$ mT and $f_\omega = 5000$ Hz. In Fig. 2a, the effect of the electromagnetic stirring on the thermo-solutal convection in the liquid sample is shown when the interface position corresponds to the coil bottom. The flow field has a two cells structure with a maximum velocity $u_{\max} = 3 \times 10^{-3}$ m/s for the convective cell located near the interface. If the interface position advances to the coil's middle (Fig. 2b), the intensity of the convective loop which rises near the interface is reduced progressively. In this case the electromagnetic force maximum is located at the interface and one single counterclockwise flow cell rises in the melt. Because the solute is not mixed on the sample axis, near the interface, the damping solutal effect is observed in this region. This leads to the increase of the radial segregation and modification of interface curvature and shape, so the electromagnetic stirring is not efficient. In order to avoid this effect, the length of the coil can be increased to 3 cm. In Fig. 2c, the case when the interface is situated below the coil, at 0.5 cm distance, is analyzed. The two structure of the flow field is maintained with a good mixing of the solute near the interface.

Then, the optimal electromagnetic stirring is obtained when the interface position at the beginning of the solidification corresponds to the coil bottom. In this case, if the growth rate is reduced because of the solutal effect, the two cells structure of the flow pattern is conserved all along the solidification process.

3.2. Effect of the electromagnetic heating

The heat power volumic density released by the Joule effect in the liquid sample is computed by

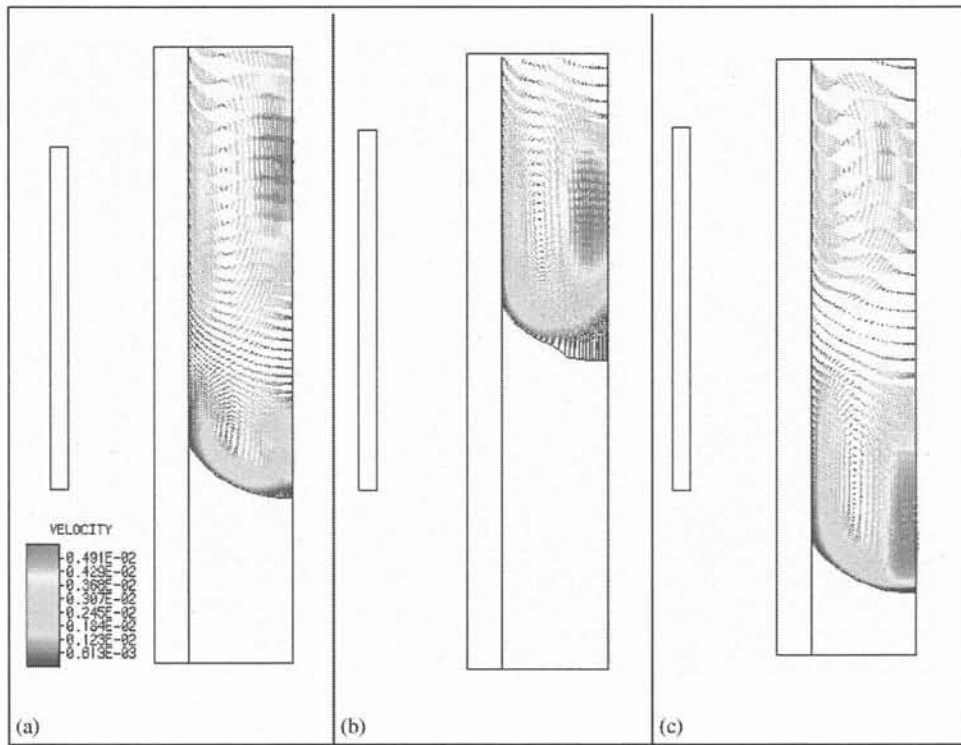


Fig. 2. Effect of electromagnetic stirring on thermo-solutal convection in the liquid $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Sb}$ sample in the case of: (a) interface position corresponding to the coil bottom; (b) interface position corresponding to the coil middle; (c) interface is located 0.5 cm below the coil bottom. The magnetic field parameters are: $B_0 = 4 \text{ mT}$, $f_\omega = 5 \text{ kHz}$, and the coil length is $H_C = 2 \text{ cm}$.

using the formula

$$Q_{\text{EM}} = \frac{\sigma \omega^2 |A|^2}{2}.$$

Because of the skin effect, the quantity of heat released in the melt near the crucible is greater than on the sample axis. This effect may have an influence on the shape of the solid–liquid interface, and is numerically investigated by varying the electrical current frequency between 5 and 10 kHz.

In the Fig. 3, the thermal and flow fields are presented near the solid–liquid interface for: (a) $B_0 = 4 \text{ mT}$, $f_\omega = 5 \text{ kHz}$ and (b) $B_0 = 4 \text{ mT}$, $f_\omega = 10 \text{ kHz}$. The results obtained when the electromagnetic heat Q_{EM} is introduced as thermal source term in the heat transfer Eq. (1) are compared with the case when this term is neglected $Q_{\text{EM}} = 0$. In the both cases, $f_\omega = 5 \text{ kHz}$ and 10 kHz , no significant influence of the Q_{EM} term on the thermal field is observed, confirming the results

obtained with the simplified numerical model used in [5].

As is shown in the Fig. 3, in the case of $f_\omega = 5 \text{ kHz}$ magnetic field, the intensity of the convection in the vicinity of the interface ($u_{\text{max}} = 3 \times 10^{-3} \text{ m/s}$) is greater than in the case of the $f_\omega = 10 \text{ kHz}$ magnetic field ($u_{\text{max}} = 4 \times 10^{-4} \text{ m/s}$). As a consequence, the thermal field is more deformed by the convection in the first case, and the interface curvature is greater in the Fig. 3a ($f = 2.9 \text{ mm}$) than in the Fig. 3b ($f = 2.4 \text{ mm}$). So, the shape of the isotherms is more affected by the convection than by the electromagnetic heating.

3.3. Effect of the electromagnetic stirring on the solute distribution and interface deflection

From the transient modeling of thermo-hydrodynamic problem including the solute transport

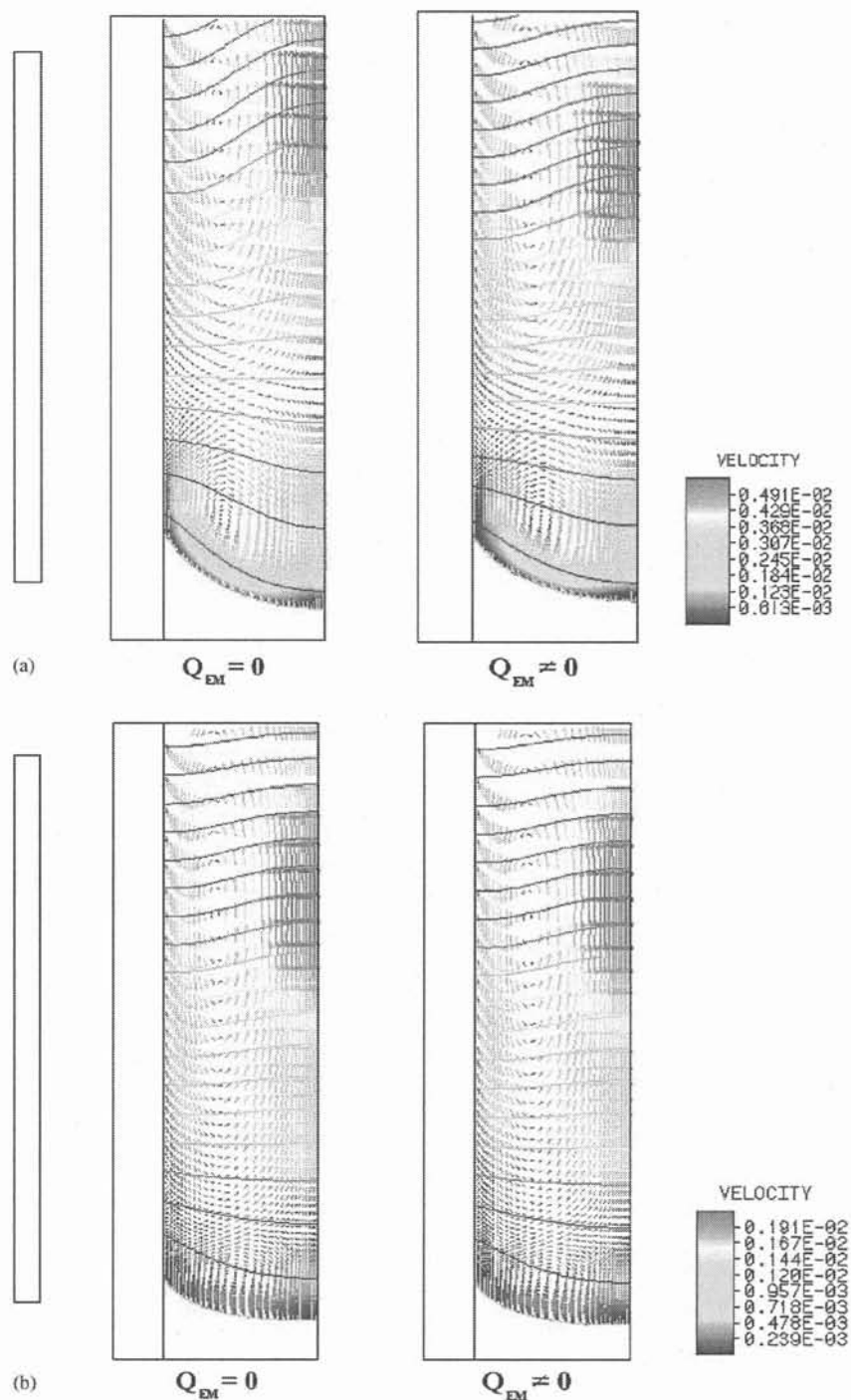


Fig. 3. Thermal and flow fields in the melt near the solid-liquid interface in the cases $Q_{EM} = 0$ and $Q_{EM} \neq 0$ for: (a) $B_0 = 4$ mT, $f_w = 5$ kHz, $H_C = 2$ cm; (b) $B_0 = 4$ mT, $f_w = 10$ kHz, $H_C = 2$ cm.

and the magnetic field effect, it is found that the solutal damping of the melt convection is reduced in the case of the alternating magnetic field use. In the Fig. 4 the experimental data for the axial, radial distribution of In and the interface deflection for a $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Sb}$ alloy grown at $V = 1 \mu\text{m/s}$ pulling rate without magnetic field [1] are compared with the numerical results in the case when the solidification occurs under magnetic field ($B_0 = 4 \text{ mT}$, $f_\omega = 5 \text{ kHz}$). It should be noted that the numerical simulation without magnetic field gives results in good agreement with the experimental measurements [6].

The solidification is started for an interface position which corresponds to the coil bottom. It can be observed that the axial and radial segrega-

tion ($\delta C = (C_{\max} - C_{\min})/C_{\text{av}}$) are maintained at lower values for the first 6 mm solidified length. Due to the modification of the velocity field an accumulation of the solute is found after these 6 mm growth. This induces a damping of the convection and an increase of the axial and radial segregation. At the beginning of growth, the interface is curved because of electromagnetic stirring which deforms the isotherms, but the interface deflection is maintained constant ($f \approx 3.5 \text{ mm}$) on the first 6 mm solidified length (see Fig. 4c). After the damping of the melt convection, the interface deflection increase because of the solutal effect.

In order to avoid the solutal damping effect, the magnetic field induction can be increased at $B_0 =$

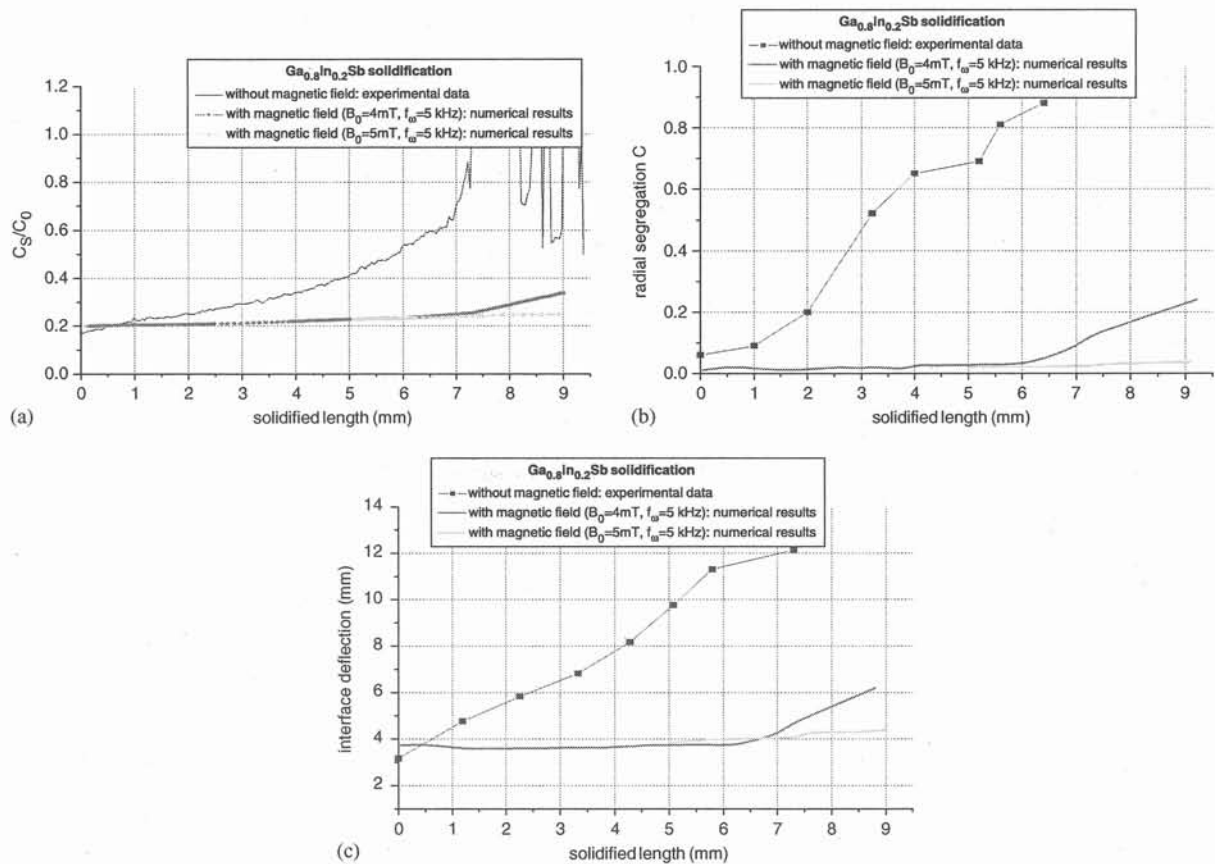


Fig. 4. Comparison of experimental data [1] obtained in the case of $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Sb}$ solidification at $V = 1 \mu\text{m/s}$ pulling rate without magnetic field and numerical results obtained for $B_0 = 4 \text{ mT}$, $f_\omega = 5 \text{ kHz}$: (a) axial distribution of the solute in the solidified sample; (b) radial segregation as function of solidified length; (c) evolution of the interface deflection during the solidification.

5 mT after a growth distance of 5 mm. The numerical results presented in Fig. 4, show that in this case the chemical segregations are maintained at low values and the interface deflection remains almost constant ($f \approx 4$ mm). So, in order to avoid the solutal damping effect along the solidification process, a magnetic induction increase of about 1 mT, every 5 mm solidified length, shows necessary.

4. Conclusions

The use of alternating magnetic fields in order to mix the solute near the solid–liquid interface and to avoid the excessive increase of the chemical segregations and interface curvature during vertical Bridgman solidification of GaInSb concentrated alloys, is numerically investigated. A self developed module has been introduced in the FIDAP commercial code in order to solve simultaneously the electromagnetic and thermohydrodynamic problem including species transport and interface deformation.

The numerical analysis is performed for the optimal parameters of the magnetic field: $B_0 = 4$ mT and $f_\omega = 5$ kHz. It is found that, the interface position relatively to the coil can have a significant influence on the flow pattern in the melt. The convection intensity decreases near the interface, when the solidification front moves to a position corresponding to the coil middle, and in this case the one cell induced flow is not efficient for the solute mixing. In order to maintain the two flow cell structure, the solidification process must be started when the interface position corresponds to the coil bottom. Also, the coil length can be increased. The analysis of the electromagnetic heating of the liquid sample shows no significant

effect on the thermal field and the interface shape, even when the electrical current frequency is increased to $f_\omega = 10$ kHz.

From the transient numerical analysis it is found that the axial and radial segregation can be maintained at lower values during the whole growth process if the magnetic field intensity is progressively increased during the solidification. In this case the interface deflection is also maintained at reasonably constant values.

Acknowledgements

This research is supported by the European Community, through the INCO Strategic Action on Training and Excellence Program, contract number ICA1-CT-2002-70011 and through DAR no 03/CNES/4800000124.

References

- [1] N. Duhanian, Etude des segregations solutales a l'interieur de l'alliage $Ga_{1-x}In_xSb$ en cours de solidification directionnelle en front plan suivant la methode de Bridgman, Ph.D. Thesis, University Paris-VI, 1998 (in French).
- [2] N. Duhanian, et al., Experimental study of the solid-liquid interface dynamics and chemical segregation in concentrated semiconductor alloy Bridgman growth, *J. Crystal Growth*, in press.
- [3] T. Duffar, C. Stelian, A. Mitric, Proceedings of the International Scientific Colloquium Modelling for Electromagnetic Processing, Hannover, 2003, pp. 79–84.
- [4] C. Stelian, T. Duffar, *J. Crystal Growth* 266 (2004) 190.
- [5] C. Stelian, Y. Delannoy, Y. Fautrelle, T. Duffar, *J. Crystal Growth* 266 (2004) 207.
- [6] C. Stelian, T. Duffar, Numerical analysis of solute distribution and interface stabilization during experimental Bridgman growth of concentrated GaInSb alloys, *J. Crystal Growth*, in press.

ANNEXE B : Propriétés physiques des alliages GaInSb

masse volumique	$\rho_S = 5.6 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ $\rho_L = 6.06 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
capacité calorifique	$c_{PS} = 0.3 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $c_{PL} = 0.33 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
conductivité thermique	$k_S = (7.8 - 0.12 \cdot C) \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $k_L = 17.1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
chaleur latente	$\Delta H = 3.13531 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{Kg}^{-1}$
coefficient d'expansion thermique	$\beta_T = 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
coefficient d'expansion chimique	$\beta_C = 8 \times 10^{-4} \text{ mol}\%^{-1}$
température de solidification (GaSb)	$T_S^0 = 980 \text{ K}$
viscosité	$\mu = 2.242 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
diffusivité chimique	$D = (1.2 - 0.03 \cdot C) \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}, C < 50\%$
coefficient de partage	$K = 0.2$
pente du liquidus	$m_L = 1.3 \text{ K} \cdot \text{mol}\%^{-1} \quad C < 10\%$ $m_L = 1.7 \text{ K} \cdot \text{mol}\%^{-1} \quad C > 10\%$
conductivité électrique	$\sigma = 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$

Propriétés physiques du creuset en BN

masse volumique	$\rho_C = 1.9 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
capacité calorifique	$c_{PC} = 1.85 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
conductivité thermique	$k_C = 30 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] N. Duhanyan, These Univ.Paris 7 (1998)
- [2] D. Camel, J. J. Favier, A. Rouzaud, Four de cristallogenèse, Brevet Brevantome, n.8411386, 1986
- [3] Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE), eds. S.A.E. Johansson, J.L.Campbell, K.G. Malmqvist, John Wiley & Sons Inc., New Yook,1995.
- [4] C.Barat, T.Duffar, J.P.Garandet, J.Cryst.Growth 194 (1998) 149
- [5] C.Stelian, T.Duffar, J.L.Santailler, F.Barvinschi, I.Nicoara, Cryst.Res.Technol. 36 (2001) 7, 663
- [6] I.Ansara, M.Gambino, J.P.Bros, J.Cryst.Growth 32 (1976) 101
- [7] W.A.Tiller, K.A.Jackson, J.W.Rutter, B.Chalmers, Acta Met.1(1953) 428
- [8] S.R.Coriell, R.F.Sekerka, J.Cryst.Growth 46 (1979) 479
- [9] N.Duhanian, C.Marin, J.Abadie, M.Chaudet, E.Dieguez, T.Duffar, Micogravity Sci.Technol. XI/4 (1997) 187
- [10] S. A. Nikitin, V. I. Polezhayev, A. I. Feduyhkin, Adv. Space Res. Vol.1 (1981) 37-40
- [11] T. Alboussière, Thèse de Doctorat INPG (1994)
- [12] A. C. Neubrand, Thèse de Doctorat INPG (1995)
- [13] E.Scheil, Z. Metallk. 34 (1942) 70
- [14] S.Kaddeche, J.P.Garandet, C.Barat, H.Ben Hadid, D.Henry, J.Cryst.Growth 158 (1996) 144
- [15] J.A.Burton, R.C.Prim, W.P.Slichter, J.Chem.Phys. 21(1953) 1987
- [16] L.O.Wilson, J. Cryst. Growth, 44 (1978) 371
- [17] J.J.Favier, Acta. Met. 29 (1981) 197
- [18] W. Kurz, D. J. Fisher, Fundamentals of solidification, Trans Tech Publications, 1986
- [19] C.J. Chang, R.A.Brown, J.Cryst.Growth 63 (1983) 343
- [20] P.M. Adornato, R.A.Brown, J.Cryst.Growth 80 (1987) 155
- [21] D.H.Kim, R.A.Brown, J.Cryst.Growth 96 (1989) 609
- [22] D.H.Kim, R.A.Brown, J.Cryst.Growth 114 (1991) 411
- [23] S. Kuppurao, S.Brandon, J.J.Derby, J.Cryst.Growth 155 (1995) 103
- [24] W. Seifert, P. Reinshaus, Cryst.Res.Technol. 34 (1999) 4, 467

- [25] W. Seifert, P. Reinshaus, *Cryst.Res.Technol.* 35 (2000) 1, 5
- [26] Fidap Manuals, Fluid Dynamics International Inc, revision 7.0 (1993)
- [27] A.S.Jordan, *J.Cryst.Growth* 71 (1985) 551
- [28] I. Kudman, L. Ekstrom, T. Seidel, *J. Applied Physics* vol.38, no.12 (1967) 4641
- [29] N. Duhanian, T.Duffar, C. Marin, E. Dieguez, J.P.Garandet, P.Dantan, G.Guiffant, *J. Cryst. Growth*, 275 (2005) 422
- [30] G. Müller-Vogt et al., Diffusion measurements in the system GaSb-InSb (report)
- [31] N. J. Themelis, *Transport and Chemical Rate Phenomena*, Gordon&Breach, 1995, p.215
- [32] C. Stelian, T. Duffar, A. Mitric, V. Corregidor, L. C. Alves, N. P. Barradas: "Growth of concentrated GaInSb alloys with improved chemical homogeneity at low and variable pulling rates", *Journal of Crystal Growth*, accepté
- [33] E. Taberlet, Y. Fautrelle, *J. Fluid Mech.* 159 (1985) 409
- [34] C. Stelian, D. Vizman, *Proceedings of the Joint 15-th Riga and Pamir International Conference on Fundamental and Applied MHD*, Riga, Latvia, 2005, p. 205-208
- [35] P. S. Dutta, Présentation orale, 6th International Conference on the Thermophotovoltaic Generation of Electricity, June 14-16, 2004, Freiburg, Germany